

Oberflächen-Reaktionen, 9 [1]

Dehydrohalogenierungen von Halogenkohlenwasserstoffen an Raney-Nickel [2–4]

Surface Reactions, 9 [1]

Dehydrohalogenation of Halohydrocarbons at Raney Nickel [2–4]

Hans Bock* und Hans Peter Wolf

Institut für Anorganische Chemie, J. W. Goethe-Universität Frankfurt, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Herrn Prof. Werner Schultheis zum 85. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **44b**, 699–713 (1989); eingegangen am 27. Februar 1989

Raney nickel, a highly reactive and air-sensitive solid, if prepared and investigated under oxygen-free conditions, exhibits interesting catalytic properties. Using photoelectron spectroscopy for real-time gas analysis in a flow reactor, the following results are obtained with alkyl and acylhalides: Dehydrohalogenation temperatures are lowered relative to thermal HHal elimination up to 350 K. Monochloro and bromo propanes and butenes yield propene and butadiene, respectively. 1,1-Dichloro ethane or 1,1-dibromo propane only split off one HHal and form chloroethene or 1-bromopropene-2. HCl elimination from 2-methyl propionic acid chloride, expectedly, produces dimethyl ketene. Most interesting, however, is the ring opening of monobromo cyclobutane to 1-bromo-butene-3, observed already at room temperature, which strongly suggests the intermediate formation of a chemisorbed surface carbene at Raney nickel. The formation of hexadiene-1,5 as a by-product in the HCl elimination of 1-chloropropane, *i. e.* a surface carbene dimer, indicates their presence also in other dehydrohalogenations heterogeneously catalyzed by Raney nickel.

Einleitung

Nickel-Pulver ist seit den grundlegenden Arbeiten von Sabatier [5] als vorzüglicher Hydrier-Katalysator bekannt; so gelang es ihm bereits 1901, Benzol bei 523 K–573 K mit H₂ zu Cyclohexan umzusetzen [5]. Zur Erzielung hoher spezifischer Aktivitäten ist eine feine Verteilung auf geeigneten Trägern erforderlich, für die Raney das Herauslösen von Silizium aus Ni/Si- oder von Aluminium aus Ni/Al-Legierungen mit Lauge vorschlug [6]. Der aus letzteren entstehende schwammähnliche, poröse Skelett-Katalysator enthält üblicherweise etwa 93% Ni + 7% (Al+Al₂O₃) [7], ist pyrophor und wird daher industriell meist als Suspension eingesetzt [8].

Zur Kennzeichnung von Raney-Nickel sind umfangreiche Messungen [9] durchgeführt worden: Danach besteht das Nickel-Skelett aus Makropartikeln von wenigen Mikrometern Durchmesser, welche ein mikrokristallines Netzwerk mit Porendurchmessern zwischen 200 pm und 800 pm durchzieht. Der nach dem Auslaugen hinterbleibende Al-Anteil verteilt

sich gleichmäßig über das Nickel-Gitter [10], dessen Gitterkonstante mit 350 pm nur geringfügig von der des Nickel-Metalls abweicht. Auch die Oberfläche, welche zwischen 80 und 110 m²/g beträgt, zeigt mit (100)-, (110)- und (111)-Kristallflächen vergleichbare Atomordnungen.

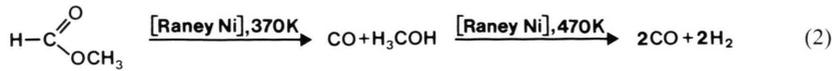
Ergebnisse und Diskussion

Pyrophores Raney-Nickel weist wegen seiner Reaktivität als heterogener Kontakt nur geringe Selektivität auf [2]. Für heterogen katalysierte Umsetzungen organischer Verbindungen in der Gasphase wird vorteilhaft ein nicht luftentzündliches, trotzdem jedoch extrem Sauerstoff-empfindliches Raney-Nickel der Zusammensetzung 65% Ni + 35% Al mit spezifischer Oberfläche von etwa 15 g/m² verwendet. (Exp. Teil; vgl. [11]). An diesem Kontakt gelingt es mit PE-spektroskopischer Echtzeit-Analytik [12], zahlreiche überraschende Reaktionen zu beobachten [13]. So wird 2-Propanol, das thermisch bei 870 K in Propen und Wasser zerfällt [12], bereits bei nur 350 K(!) quantitativ zu Aceton dehydriert [3]:

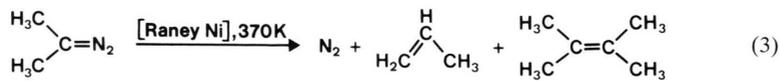


* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Bock.

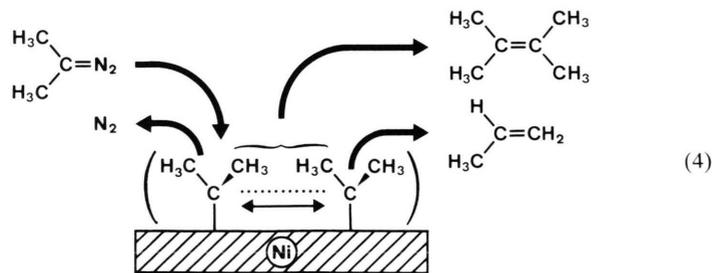
Ameisensäuremethylester, der thermisch erst oberhalb 1100 K CO abspaltet, wird durch Raney-Nickel bei über 700 K(!) niedrigerer Temperatur zu Methanol und nur 100 K höher vollständig zu H₂ decarboxyliert [3]:



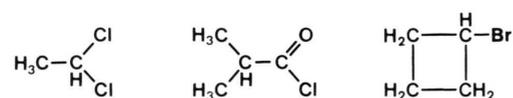
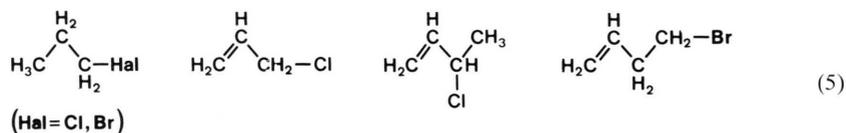
2-Diazopropan spaltet an Raney-Nickel bereits bei 370 K N₂ ab; es entsteht ein Gemisch aus 60% Propen und 40% Tetramethylethen [4]:



Die unerwartete Bildung des permethylierten Ethens wird bei Annahme einer Dimerisierung intermediär gebildeter und an der Oberfläche durch Chemisorption stabilisierter Dimethylcarbene verständlich:



Im folgenden werden Umsetzungen von 8 Alkyl- und Acylhalogeniden an Raney-Nickel in Strö-



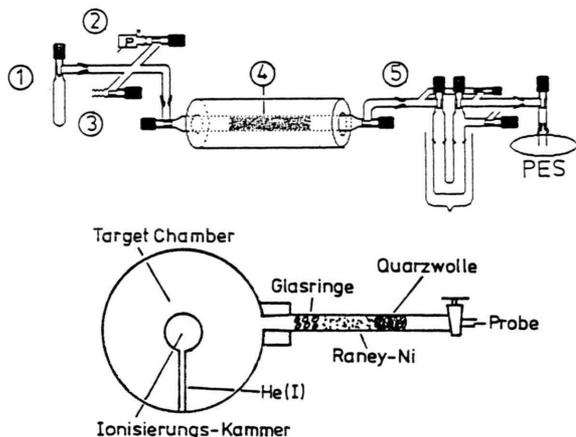


Abb. 1. (A) „Baukasten“-Apparatur zur Untersuchung heterogener Gasreaktionen an Raney-Nickel mit PE-spektroskopischer Echtzeit-Gasanalytik. Es bedeuten: ① Probenvorratsgefäß, ② Druck-Meßkopf (Pirani), ③ Vorpumpen-Anschluß, ④ Reaktionsrohr, ⑤ Kühlfalle mit Beipaß. (B) Kurzweg-Apparatur zur Umsetzung von Halogenkohlenwasserstoffen an Raney-Nickel.

mungsapparaturen (Abb. 1) bei 10^{-2} mbar Druck mit PE-spektroskopischer Gasanalytik verfolgt und die gegebenenfalls in der zwischengeschalteten Kühlfalle isolierten Produktgemische zusätzlich gaschromatographisch und massenspektroskopisch charakterisiert.

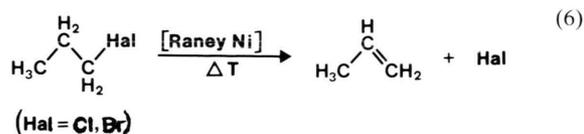
Die Dehydrohalogenierungs-Temperaturen und -Produkte werden jeweils mit denen der thermischen Zersetzung der betreffenden Verbindung im leeren oder mit Quarzwolle gefüllten Reaktionsrohr (Abb. 1 (A): ④) verglichen [14]. Ziel ist es, durch Raney-Nickel katalysierte, möglichst selektive Reaktionen aufzufinden und hierdurch insbesondere weitere Hinweise auf eine Bildung an der Nickel-Oberfläche chemisorbierter Carben-Zwischenstufen (4) zu erhalten.

1-Chlor- und 1-Brom-propan

Beide Verbindungen zersetzen sich thermisch [2, 14, 15] oberhalb 620 K oder 720 K unter Abspaltung von HCl oder HBr zu Propen. Die Umsetzung an Raney-Nickel sei hier am Beispiel des Brom-Derivates erläutert (Abb. 2).

Ein Vergleich mit den PE-Spektren der literaturbekannten [16] Umsetzungsprodukte belegt, daß die Dehydrobromierung zu Propen bei 470 K beginnt und bei 620 K vollständig ist (Abb. 2). Raney-Nickel

senkt die HBr-Eliminierungstemperatur relativ zur Thermolyse somit um 250 K; bei der oberhalb 420 K einsetzenden HCl-Abspaltung aus 1-Chlorpropan beträgt die Temperaturerniedrigung 200 K. Bei beiden Dehydrohalogenierungen



wird als erstes Produkt jeweils Propen sichtbar (Abb. 2: 470 K); die charakteristischen Ionisationsnadeln der Halogenwasserstoffe sind erst bei etwa 100 K höheren Temperaturen zu beobachten (Abb. 2: 570 K): Offenbar werden HCl wie HBr an Raney-Nickel stärker chemisorbiert als das an der Metalloberfläche vermutlich über eine Ethylcarben-Zwischenstufe gebildete Propen.

3-Chlorpropen-1

Bei thermischer Zersetzung von Allylchlorid in einem mit Quarzwolle gefüllten Reaktionsrohr (Abb. 1: A) beginnt die HCl-Abspaltung oberhalb 720 K [14]; bei höheren Temperaturen entsteht – in Übereinstimmung mit Untersuchungen im N_2 -Trägergasstrom bei Atmosphärendruck [16] – ein vermutlich durch Sekundär-Reaktionen primär gebildeter Allyl-Radikale resultierendes Produktgemisch, in welchem sich PE-spektroskopisch außer Propen auch Benzol, Allen, Methylacetylen, *n*-Propylchlorid und Acetylen [17] nachweisen lassen (Abb. 3).

Im Gegensatz zur Thermolyse bei 1220 K (Abb. 3) verläuft die Umsetzung von 3-Chlorpropen-1 an Raney-Nickel (Abb. 4) bei erheblich niedrigeren Temperaturen wesentlich selektiver: Bereits bei 370 K – deutlicher bei 420 K – tauchen um die 1. Ionisierungsbande von 3-Chlor-1-propen (Abb. 3: $\text{IE}_1 = 10,2$ eV) neue Banden auf. Zur Analyse wird daher das Produktgemisch in eine 77 K-Kühlfalle (Abb. 1: A) einkondensiert und anschließend fraktioniert in das PE-Spektrometer verdampft. Als niedrig-siedende Fraktionen lassen sich durch Spektrenvergleich [16] Propen (Abb. 4: I) sowie ein Gemisch aus Hexadien-1,5 ($\text{IE}_1 = 9,8$ eV) und unumgesetzten 3-Chlorpropen-1 (Abb. 4: II) identifizieren. Die Bildung von Hexadien-1,5 kann massenspektroskopisch ($m/e = 67, 54, 41, 39, 27$) sowie gaschromatographisch

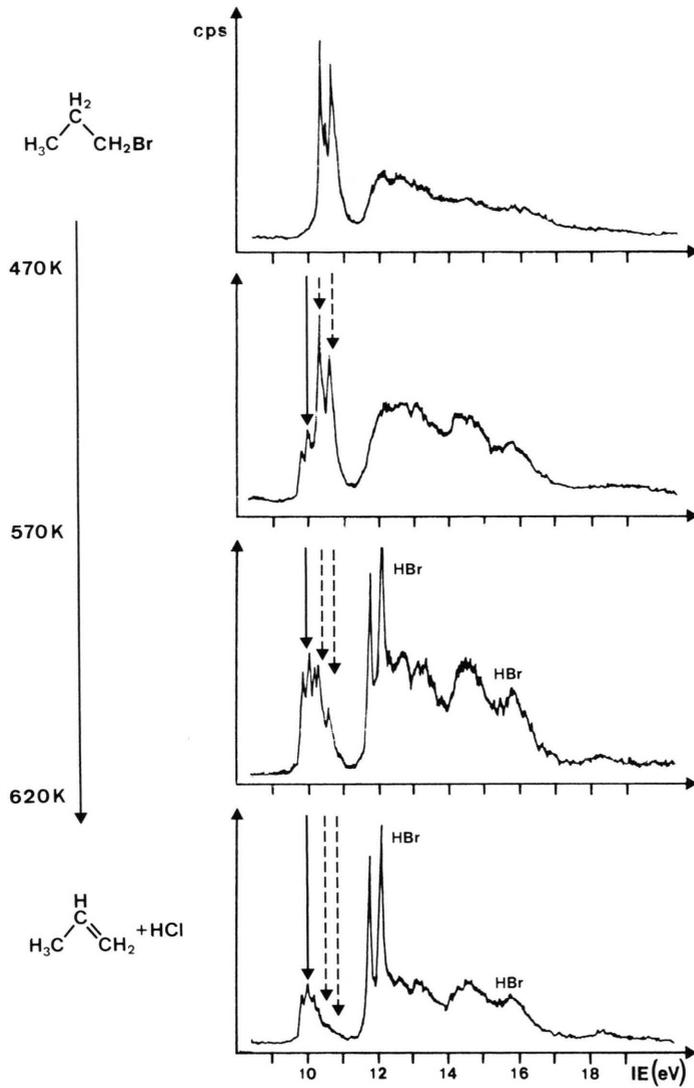


Abb. 2. He(I)PE-Spektren der Umsetzung von 1-Brom-propan an Raney-Nickel (1-Brom-propan \rightarrow , Propen \rightarrow).

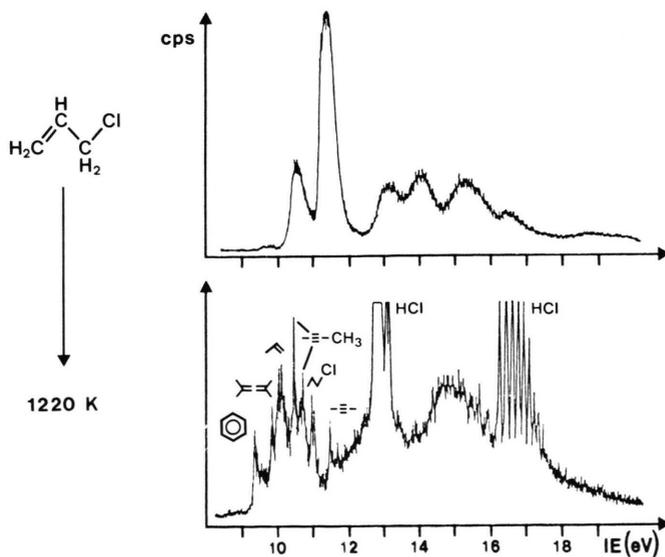


Abb. 3. He(I)PE-Spektren von Allylchlorid und seiner Pyrolyseprodukte bei 1220 K [17].

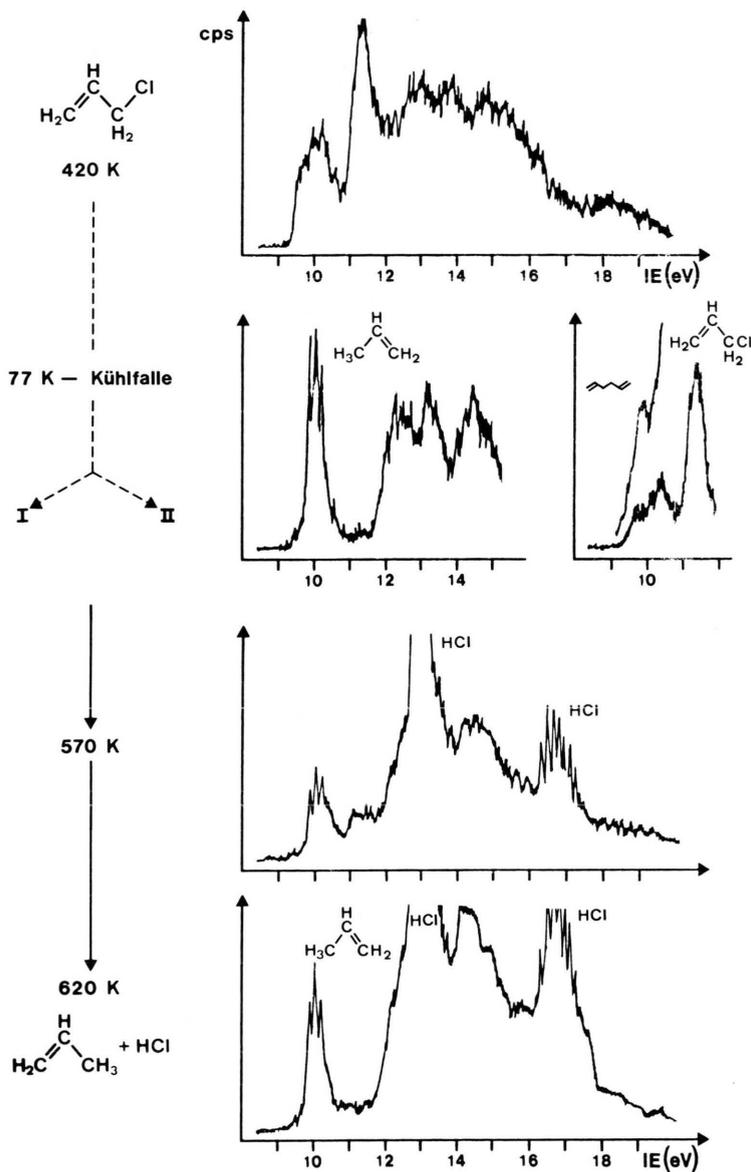


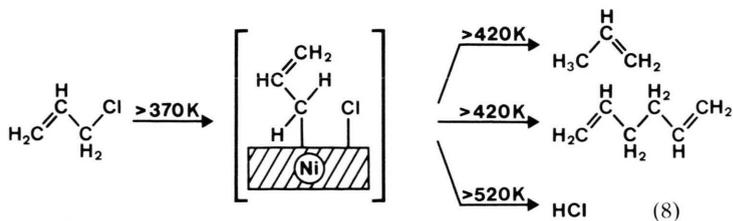
Abb. 4. He(I)PE-Spektren der Umsetzung von Allylchlorid an Raney-Nickel bei 420 K einschließlich der durch fraktioniertes Verdampfen eines 77 K-Kühlfallencondensates identifizierten Produkte Propen (I) und Hexadien-1,5 (II) sowie bei 570 K und bei 620 K.

(7) bestätigt werden. Bei 520 K – deutlicher bei 570 K (Abb. 4) – ist erstmals HCl im Spektrum zu erkennen und bei 620 K erfolgt vollständige Dehydrochlorierung zu Propen (Abb. 4: 620 K). Bei 440 K lassen sich zusätzlich gaschromatographisch bis zu 17% Hexadien-1,5 nachweisen:

Zusammenfassend ergibt sich aus den temperaturabhängig registrierten PE-Spektren (Abb. 4) und den GC-Analysen der jeweils aus dem Gasstrom auskondensierten Produktgemische (7) folgender Chemisorptions-Verlauf von der Raney-Nickel-Oberfläche:

T [K]	<chem>CC=CCl</chem>	<chem>C=CC</chem>	<chem>C=CC=C</chem>
390	83.2	5	11.8
440	71.6	11.2	17.2
490	67.7	25.4	6.9
520	17.6	76	5.8

(7)



Wie ersichtlich senkt Raney-Nickel gegenüber der bei 720 K beginnenden thermischen Zersetzung von Allylchlorid die HCl-Abspaltungstemperatur um 350 K. Die Bildung von Propen könnte durch Hydrierung eines hypothetischen „Oberflächen-Allyls“ durch den im Raney-Nickel von der Darstellung (vgl. Exp. Teil) her vorhandenen Wasserstoff und die von Hexadien-1,5 analog (4) unter der Annahme einer Dimerisierung durch H-Abstraktion entstandener „Oberflächen-Vinylcarbene“ erklärt werden. Allylradikale lassen sich bei Umsetzung von Allylchlorid

an Raney-Nickel auch in der „Kurzweg“-Anordnung (Abb. 1: B) nicht nachweisen. Erneut wird die HCl-Chemidesorption von der Raney-Nickel-Oberfläche erst bei 520 K PE-spektroskopisch beobachtet.

3-Chlorbuten-1 und 4-Brombuten-1

Die thermischen HCl- und HBr-Abspaltungen erfolgen bei 10^{-2} mbar Druck oberhalb 620 K und 770 K; PE-spektroskopisch (Abb. 5 und 6) läßt sich als einziges Produkt Butadien [19] nachweisen.

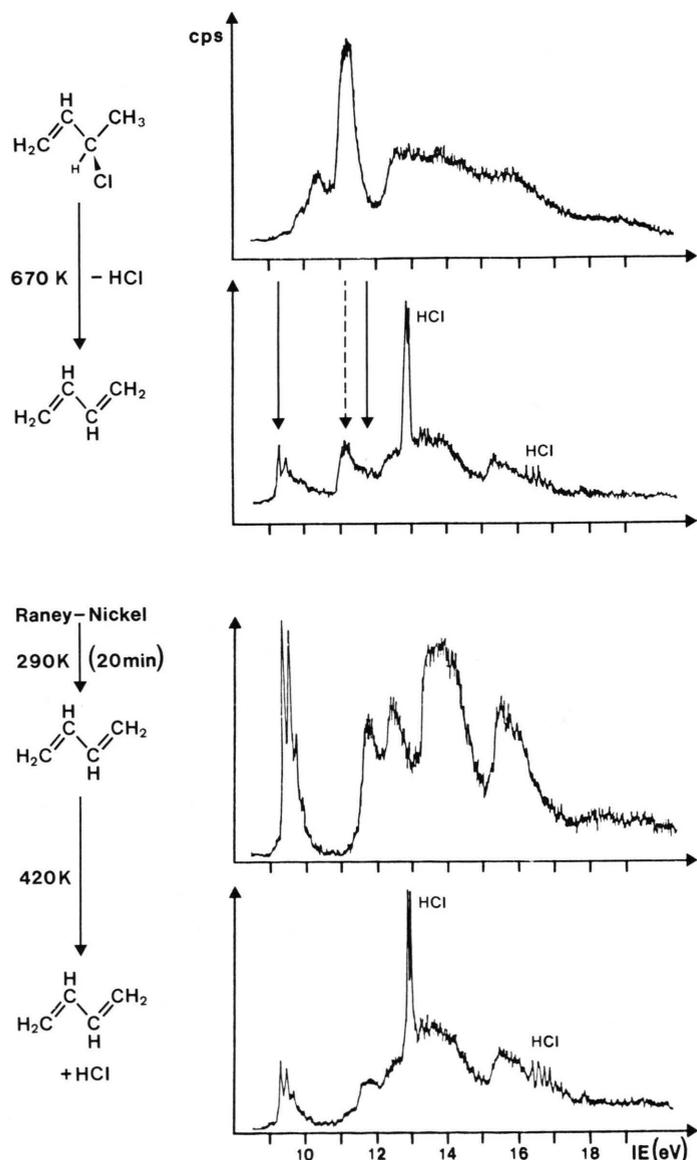


Abb. 5. He(I)PE-Spektren von 3-Chlorbuten-1 und seiner thermischen sowie durch Raney-Nickel katalysierten Dehydrochlorierung (\rightarrow) zu Butadien (\rightarrow).

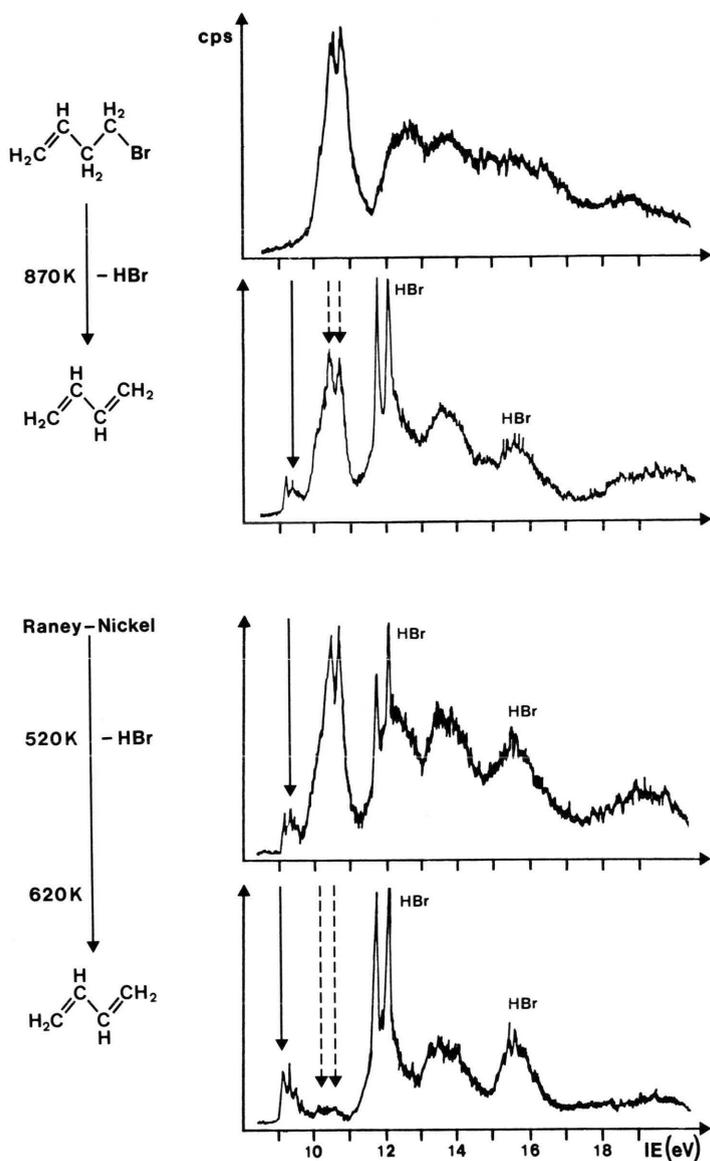
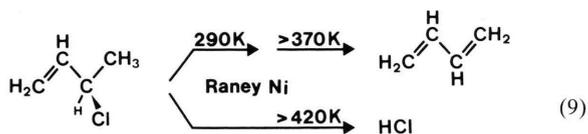


Abb. 6. He(I)PE-Spektren von 4-Brombuten-1 und seiner thermischen sowie durch Raney-Nickel katalysierten Dehydrobromierung (\dashrightarrow) zu Butadien (\rightarrow).

Bei Umsetzung an Raney-Nickel werden die Dehydrohalogenierungs-Temperaturen drastisch gesenkt: Aus 3-Chlorbuten-1 entsteht bereits bei Raumtemperatur (!) etwa 20 Minuten lang Butadien (Abb. 5), dessen Ionisationsmuster infolge Sättigung des Katalysators anschließend wieder durch das des Ausgangsmaterials verdrängt wird. Bei langsamem Erhitzen der Katalysatorzone (Abb. 1: A) erscheinen oberhalb 370 K erneut die Banden von Butadien und bei 470 K zusätzlich die des offensichtlich stärker chemisorbierten Chlorwasserstoffs (Abb. 5):



4-Brombuten-1 wird katalytisch bei 520 K d.h. gegenüber der Thermolyse bei 250 K niedrigerer Temperatur zersetzt (Abb. 6); bei 620 K erfolgt vollständiger Umsatz.

1.1-Dichlorethan

Als Beispiel für einen geminal Dihalogen-substituierten Kohlenwasserstoff wird $\text{H}_3\text{C}-\text{CHCl}_2$ untersucht: einfache HCl-Eliminierung sollte Vinylchlorid und zweifache Acetylen [15,20] liefern. Die PE-Spektren (Abb. 7) belegen, daß unter den gewählten Umsetzungsbedingungen (Abb. 1: A) sowohl thermisch [2] als auch Raney-Nickel-katalysiert ausschließlich Monodehydrochlorierung zu $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ erfolgt.

Wie ersichtlich beginnt an Raney-Nickel die HCl-Entwicklung oberhalb 420 K und damit gegenüber der Thermolyse [2] bei 300 K niedrigerer Temperatur; bei 570 K ist das PES-Bandenmuster von $\text{H}_3\text{C}-\text{CHCl}_2$ nahezu verschwunden (Abb. 8: -->). Die charakteristischen Ionisationsnadeln von Acetylen bei 11,4 eV [16] werden nicht beobachtet:

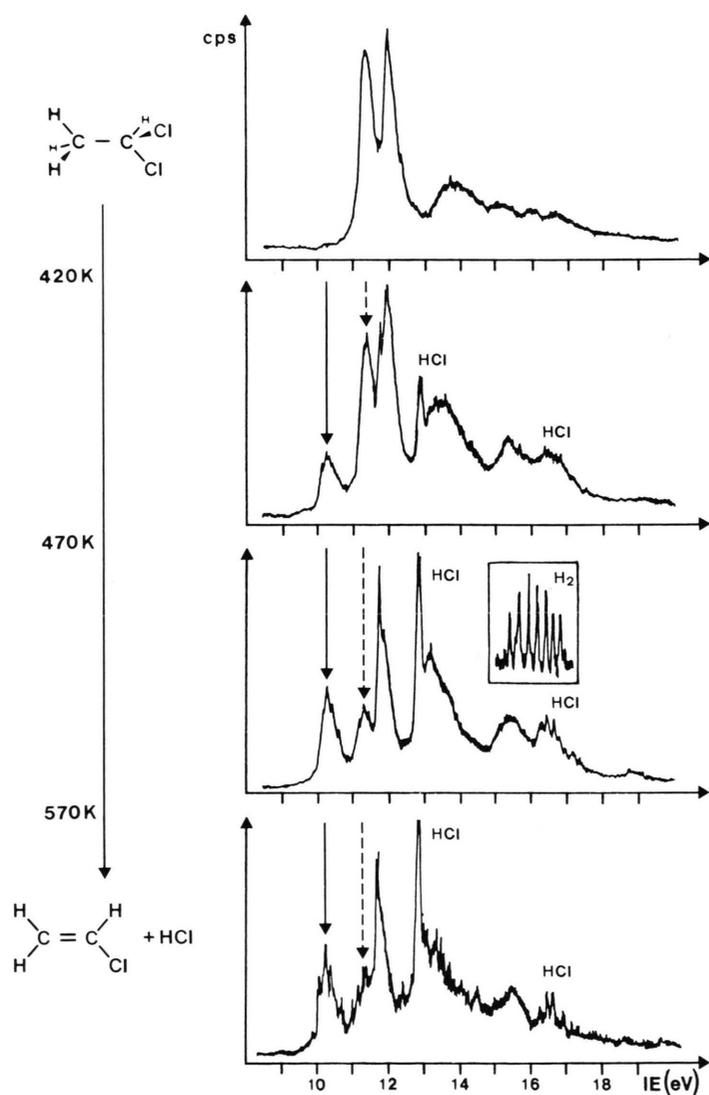
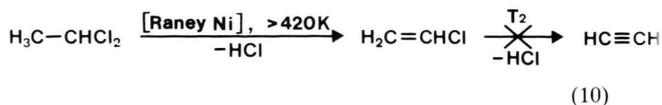


Abb. 7. He(I)PE-Spektren der Umsetzung von 1.1-Dichlor-ethan (\rightarrow) an Raney-Nickel zu Vinylchlorid (\rightarrow) und HCl (Insert: H_2 -Spektrum, aufgenommen nach Durchleiten der Reaktionsgase durch eine 77 K-Kühlfalle).

Außerhalb der Ofenzone (Abb. 1: A) kondensiert ein weißer Feststoff, der als AlCl_3 identifiziert wird. Bei Wiederholung der Umsetzung unter Zwischenschalten einer 77 K-Kühlfalle (Abb. 1: A) läßt sich bei höheren PES-Zählraten die schwingungfeinstrukturierte Ionisationsbande von H_2 registrieren (Abb. 7: Insert). Es wird daher angenommen, daß das von der Raney-Nickel-Herstellung aus Al/Ni-Legierung her vorhandene Aluminium in der Kontakt-oberfläche mit dem bei der $\text{H}_3\text{C}-\text{CHCl}_2$ -Umsetzung (10) entstehenden HCl nach



abreagieren kann, obwohl dies bei keinem der untersuchten Monohalogen-Kohlenwasserstoffe (5) beobachtet wurde.

2-Methylpropionsäurechlorid

Bei der thermischen Zersetzung von Carbonsäurechloriden entstehen Ketene [15, 21]. Als Testsubstanz für eine mögliche Raney-Nickel-Katalyse dieser Dehydrohalogenisierungs-Variante wird $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}-\text{COCl}$ gewählt, welches das zweifach Methyl-substituierte Derivat $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ liefern sollte [21].

Die PE-Spektren (Abb. 8) belegen den erwarteten Katalyse-Verlauf: Die HCl-Abspaltung beginnt bei 420 K und damit relativ zur thermischen Zersetzung [21] bei 200 K niedrigerer Temperatur. Die Umsetzung ist zunächst nur bei hundertfacher Intensitätsverstärkung zu erkennen und bleibt auch bei 570 K, dem Punkt beginnender katalytischer [21] Dimethylenketen-Decarbonylierung zu Propen

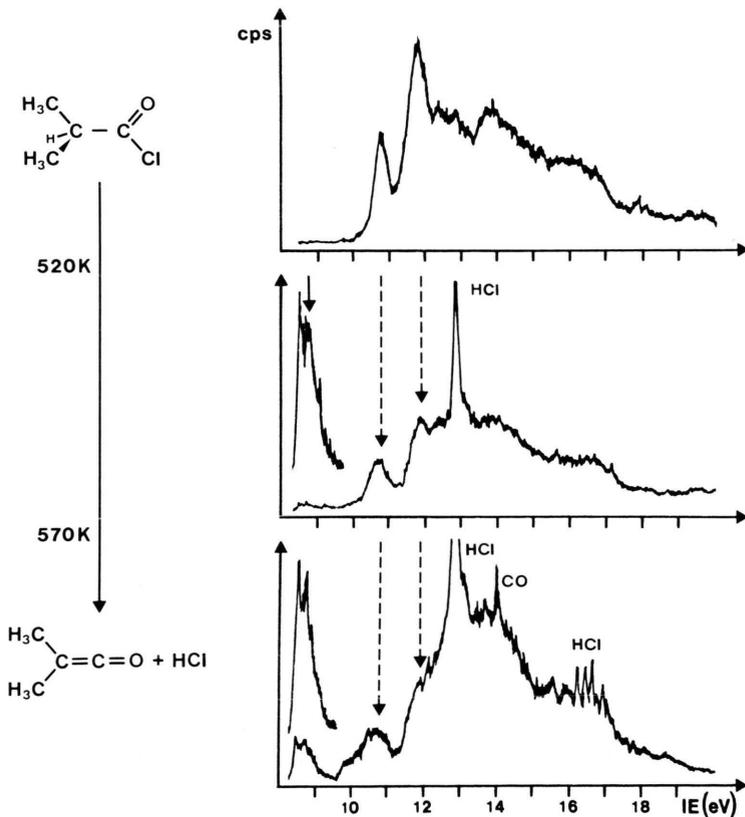
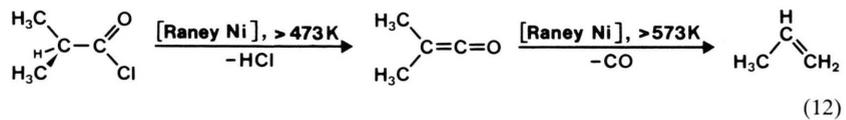
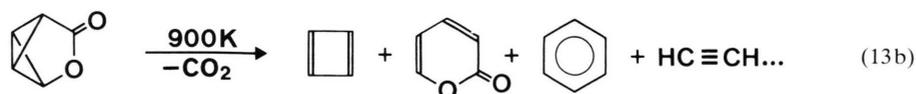


Abb. 8. He(I)PE-Spektren der Dehydrochlorierung von 2-Methylpropionsäurechlorid (\rightarrow) zu Dimethylketen (\rightarrow) an Raney-Nickel.

noch unvollständig. In diesem Zusammenhang sei auf die effektive und selektive Katalyse von Decarbonylierungen durch Nickel/Kohle-Kontakte [1] hingewiesen.

Bromcyclobutan

Zusätzlicher Ausgangspunkt für die hier beschriebenen katalytischen Dehydrohalogenierungen gesättigter und ungesättigter Halogenkohlenwasserstoffe (5) war die Suche nach weiteren [22–25] und vor allem durch heterogene Katalyse bei tieferen Temperaturen selektiveren Darstellungswegen (13a) für Cyclobutadien:

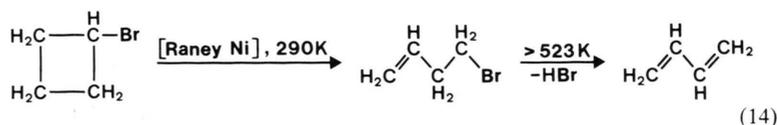


Das unsubstituierte C_4H_4 [22] konnte PE-spektroskopisch [25] im 900 K-Pyrolysegemisch von Tricyclo[2^{3.6.1.1.0}]pyran-2-on nachgewiesen werden (13b), ist somit thermodynamisch stabil und sollte sich unter angenähert „unimolekularen“ Bedingungen in einem Strömungssystem erzeugen und untersuchen lassen.

Die katalytischen Dehydrohalogenierungs-Versuche begannen mit Monobromcyclobutan, welches bei HBr-Abspaltung das PE-spektroskopisch [26] bereits charakterisierte Cyclobuten liefern sollte, dessen schwingungsfeinstrukturierte erste Ionisierungsbande bei 9,4 eV [26] mit der von $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}$ (Abb. 9: 10,1 eV; vgl. [27]) nicht überlappt. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen mit Hilfe PE-spektroskopischer Echtzeit-Gasanalytik [12] könnte zusätzlich anhand der Spin/Bahn-gekoppelten HBr-Ionisierungsnadeln bei 11,70 eV und 12,03 eV [16] erfolgen.

Zu unserer Verblüffung öffnet Bromcyclobutan bei Kontakt mit Raney-Nickel bei Raumtemperatur (!)

den Ring zu 4-Brombuten-1. Dieser überraschende Befund wird außer durch den PE-Spektrenvergleich (Abb. 6 mit Abb. 9) auch durch Isolierung des Produktes in einer zwischengeschalteten 77 K-Kühlfalle (Abb. 1: A) und dessen massenspektroskopische und gaschromatographische Charakterisierung bewiesen: Der MS-Vergleich der beiden Valenzisomeren (Abb. 9) zeigt als beiden gemeinsame Fragmente den Molpeak $m/e = 134$, $\text{M}-\text{Br}$ bei $m/e = 55$, C_3H_3 bei $m/e = 39$ oder C_2H_3 bei $m/e = 27$; das Vierring-Isomere zusätzlich das Fragment $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ bei $m/e = 106$. Die gaschromatographischen Retentionszeiten betragen 1,55 sec für 4-Brombuten-1, 1,56 sec für den einheitlichen (!) 77 K-Kühlfalleninhalt und 1,96 sec für Bromcyclobutan. Weiteres Erhitzen des bei Raumtemperatur somit quantitativ gebildeten Ringöffnungs-Produktes über den Raney-Nickel-Kontakt führt zu mit Abb. 6 identischen PE-Spektren: Bei 520 K beginnt die HBr-Eliminierung und bei 620 K wird vollständige Umsetzung zu einem Butadien/HBr-Gemisch beobachtet:



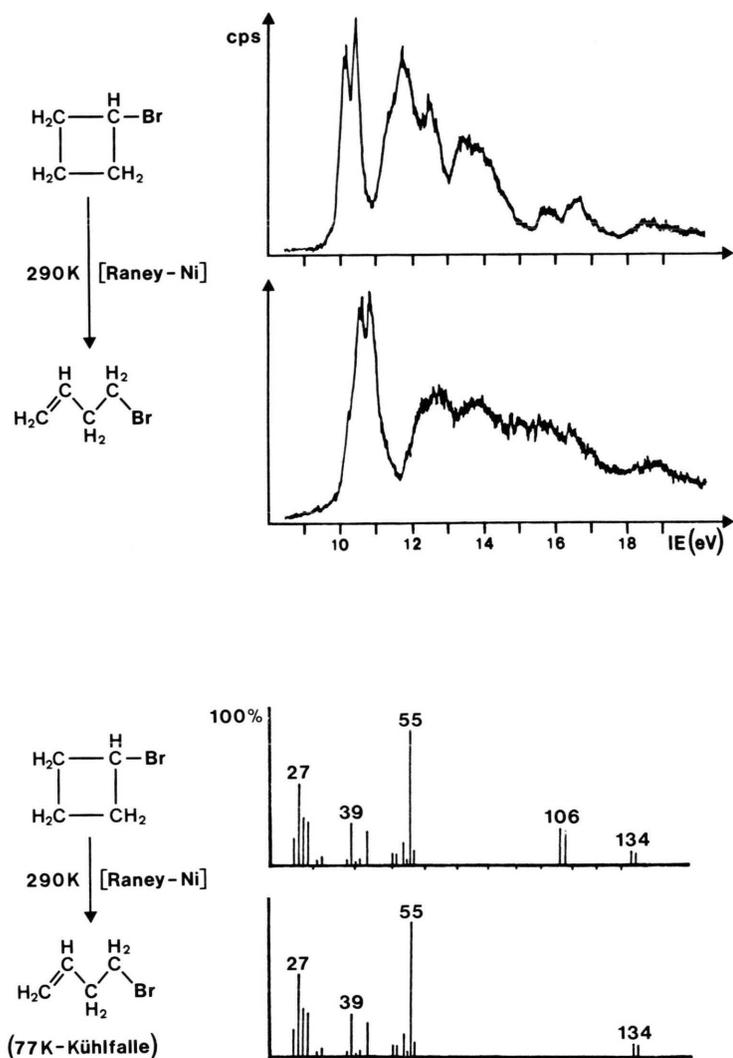


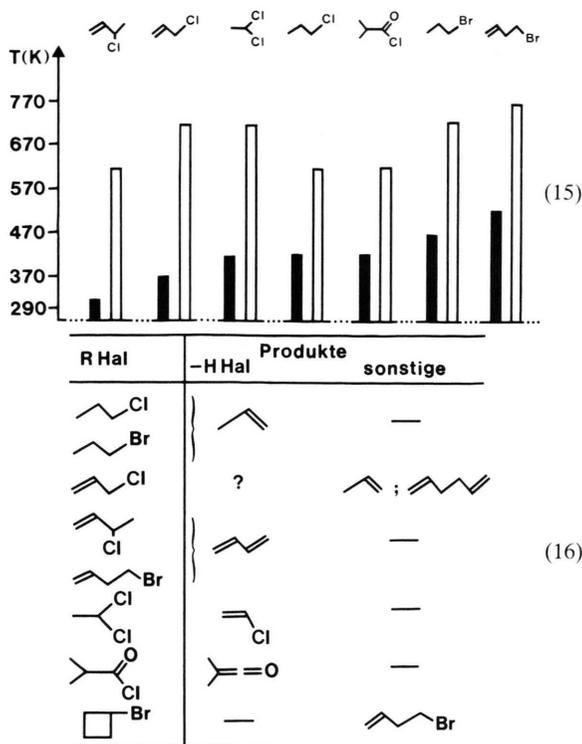
Abb. 9. He(I)PE- und Massen-Spektren der Umsetzung von Bromcyclobutan an Raney-Nickel (s. Text).

Die zum Vergleich zusätzlich untersuchte Thermolyse von Bromcyclobutan im leeren Quarzrohr bei 10^{-2} mbar zeigt bei etwa 770 K Ringöffnung zu 4-Brombuten-1 und oberhalb 800 K beginnende HBr-Abspaltung zu Butadien (vgl. Abb. 6).

Aufgrund der vorstehenden Versuchsergebnisse wurde die Suche nach heterogen katalysierten Dehydrohalogenierungs-Routen zu Cyclobutadien (13a) nicht weiter verfolgt.

Zusammenfassende Diskussion der Dehydrohalogenierungen von Halogen-Kohlenwasserstoff-Derivaten an Raney-Nickel

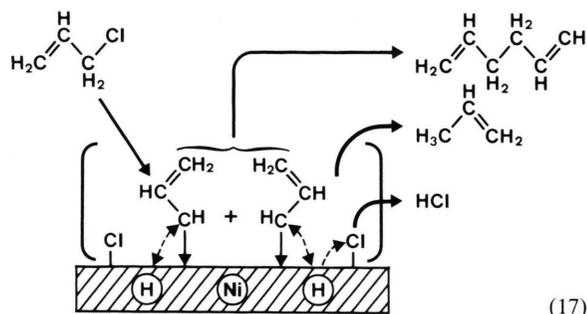
Zunächst seien die unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen (Abb. 1: A) bei 10^{-2} mbar Druck erzielten Versuchsergebnisse nach steigenden Dehydrohalogenierungstemperaturen am Raney-Nickel-Kontakt (15: ■, Thermolysewerte: □) sowie nach der Produktverteilung (16) zusammengestellt:



(15)

Besonderes Interesse erregen die beiden Sonderfälle (16):

▷ Aus 3-Chlorpropen-1 der Summenformel C_3H_5Cl entsteht bei katalytischer HCl-Abspaltung keines der Kohlenwasserstoff-Isomeren C_3H_4 wie Allen oder Methylacetylen. Ausgehend von der Fischer/Tropsch-Aktivität von Ni_x -Aggregaten [28], liegt die Annahme nahe, daß die Chemisorption von $H_2C=CH-CH_2Cl$ unter $NiCl$ -Bildung und $H(C)$ -Abstraktion zu stabilisierten Oberflächen-Vinylcarbenen führen könnte:



(16)

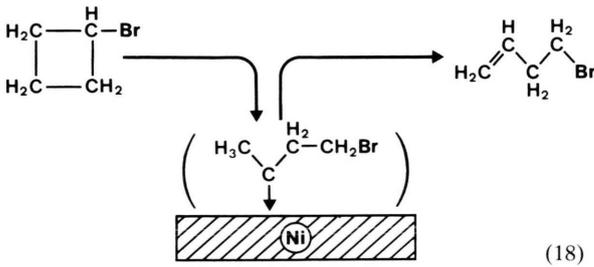
(17)

Aus den Zusammenstellungen (15) und (16) wird ersichtlich:

- ▷ Raney-Nickel senkt die Dehydrohalogenierungstemperaturen (15: ■) relativ zu denen der Thermolysen im leeren Quarzrohr (15: □) um durchschnittlich 250 K. Der größte Effekt wird mit einer Temperaturdifferenz $\Delta T = 350$ K für 3-Chlorpropen-1 beobachtet; der geringste mit jeweils $\Delta T = 200$ K für die katalytische HCl-Eliminierung aus Chlorpropan und aus Methylpropionsäurechlorid. HBr-Abspaltungen am Raney-Nickel-Kontakt erfordern die höchsten Temperaturen.
- ▷ Die Mehrzahl der untersuchten Verbindungen spalten $HHal$ zu den entsprechenden Monodehydrohalogenierungsprodukten ab. Bei gleichem Endprodukt wie Propen oder Butadien werden die unterschiedlichen Dehydrohalogenierungstemperaturen für HCl und HBr besonders deutlich. Hingewiesen sei darauf, daß aus 1.1-Dichlorethan nur ein HCl selektiv zu Vinylchlorid eliminiert wird, und daß die Keten-Erzeugung aus dem Säurechlorid bei beginnender Konkurrenz-Decarboxylierung immer noch unvollständig ist.

Die zur Dimerisierung von Oberflächen-Dimethylcarbenen – entstanden durch Raney-Nickel-katalysierte N_2 -Abspaltung aus 2-Diazopropan (4) – zu Tetramethylen [4] analoge Bildung von Hexadien-1,5 nach (17) erscheint plausibel. Wie für das ebenfalls beobachtete Entstehen von Propen (Abb. 3) ist eine zusätzliche Hydrierung erforderlich, für welche jedoch im benötigten Umfang der bei der Kontaktaktivierung durch Reduktion im H_2 -Strom (vgl. Exp. Teil) in den Ni_x -Aggregaten gespeicherte Wasserstoff zur Verfügung steht. Mit der literaturbekannten Speicherung von H im Raney-Nickel-Gitter über eine 1:1-Stöchiometrie hinaus [9], auf der seine technisch [29] wie im Labormaßstab [30] genutzte Hydrieraktivität beruht, ist auch die meist erst bei höheren Temperaturen beobachtete Chemisorption von HCl (vgl. z. B. Abb. 5) sowie HBr (vgl. z. B. Abb. 2) in Einklang.

- ▷ Die verblüffende, an Raney-Nickel bereits bei Raumtemperatur (!) quantitativ (!) erfolgende Ringöffnung von Bromcyclopropan zu 4-Brombuten-1 (Abb. 9) suggeriert in Analogie zu (17) ebenfalls eine unter H-Verschiebung mögliche Bildung chemisorbierter Methyl-brommethylcarbene an den Ni_x -Flächen [9]:

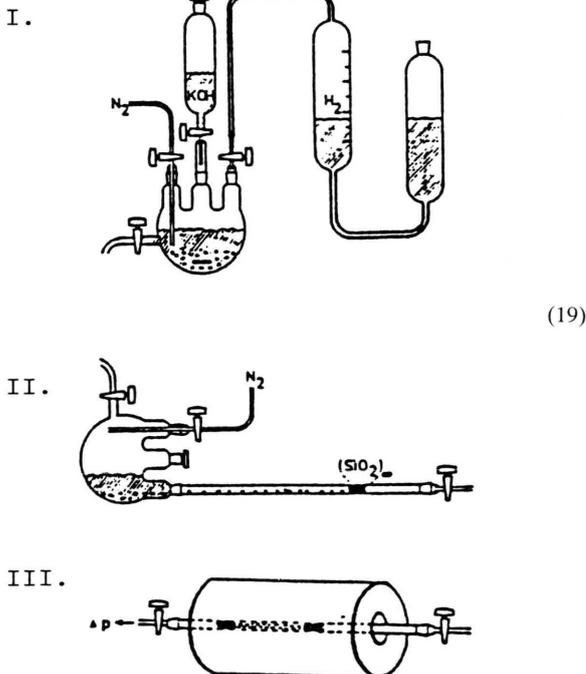


Hingewiesen sei abschließend nochmals darauf, daß hier im Vergleich zum Diagramm (15) mit einer Temperaturerniedrigung $\Delta T = 500 \text{ K}(!)$ relativ zur thermischen Ringöffnung innerhalb der untersuchten Verbindungen (16) der stärkste katalytische Effekt von Raney-Nickel vorliegt.

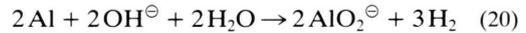
Die für Sonderfälle wie Dimerisierung (17) und Ringöffnung (18) diskutierte Annahme chemisorbierter Oberflächen-Carbene bietet sich gleichfalls für alle durch Raney-Nickel katalysierten Dehydrohalogenierungen (16) an.

Experimenteller Teil

Darstellung von Raney-Nickel: Ausgangsmaterial ist eine Ni/Al-Legierung mit 50 Gew.-% Ni, welche ein Gemisch von NiAl_3 , Ni_2Al_3 und dem Eutektikum Al-NiAl_3 enthält [31]. Die Herstellung [32], Überführung in das Reaktionsrohr und Nachbereitung erfolgt in 3 Schritten unter vollständigem Inertgas-Schutz:



I. Die durch Hämmern zerkleinerte und gesäuberte Ni/Al-Legierung wird im N_2 -Strom in Wasser suspendiert und bei 333 K 20-proz. KOH zugetropft. Die nach



entwickelte stöchiometrische Menge Wasserstoff wird volumetrisch bestimmt. Bei der Umsetzung ist auf ständigen Überschuß von KOH zu achten, da sonst nach



Al_2O_3 ausfällt, welches die Katalysatoraktivität erniedrigt. Das so gewonnene Raney-Nickel besitzt nach Titriplex-Bestimmung eine Zusammensetzung von 65% Ni und 35% Al und ist zwar extrem sauerstoffempfindlich, jedoch nicht pyrophor. Wird etwa 30-proz. KOH verwendet und bis zur Entwicklung einer größeren H_2 -Menge umgesetzt, so resultiert ein Raney-Nickel von 85% Ni und 15% Al, welches sich bei Kontakt mit Luft entzündet.

II. Nach Entfernen des H_2 -Volumeters und des KOH-Tropftrichters unter ständigem N_2 -Strom wird die Raney-Nickel-Suspension unmittelbar durch einen im verwendeten Reaktionsrohr befindlichen Quarzwollepfropfen filtriert.

III. Das beidseits geschlossene Reaktionsrohr wird in die Baukastenapparatur (Abb. 1: A) eingesetzt und der Kontakt zunächst 12 h bei 620 K und 10^{-2} mbar getrocknet. Anschließend wird 3 h bei gleicher Temperatur jedoch bei 760 mbar Druck mit H_2 nachreduziert und das entstandene H_2O wiederum bei 10^{-2} mbar entfernt. Der Trocknungsendpunkt kann am Verschwinden der markanten H_2O -Ionisationsnadel bei 12,62 eV [16] PE-spektroskopisch erkannt werden.

Umfangreiche Testversuche [2] belegen, daß so hergestelltes, relativ aluminiumreiches Raney-Nickel für die durchgeführten Untersuchungen günstig ist, da der Aluminium-Anteil nicht nur die Textur der Oberfläche beeinflusst, sondern auch als Elektronendonator die Energie des Nickel-3d-Bandes erniedrigt [9]. Hingewiesen sei auf variierte Darstellungsverfahren [32], welche Raney-Nickel-Kontakte mit anderen Eigenschaften liefern. Vorteilhaft ist weiterhin, daß sich der Al-reichere Raney-Nickel-Kontakt durch Überleiten von H_2 bei Temperaturen bis zu 620 K zufriedenstellend regenerieren läßt; Temperaturerhöhung führt jedoch zur Verminderung der Aktivität.

Halogenkohlenwasserstoff-Derivate: Handelsprodukte (Fluka oder Merck) werden über Molekularsieb 4 Å nachgetrocknet.

Bromcyclobutan wird nach [33] durch Decarboxylierung des Silbersalzes der Cyclobutancarbonsäure

wie folgt hergestellt: 10 ml über P_2O_5 getrocknetes CCl_4 werden bei 248 K mit 6,72 g Br_2 versetzt und unter N_2 portionsweise $(C_4H_7CO_2)Ag$ zugegeben. Nach zunächst schwacher und nach 35 min heftiger CO_2 -Entwicklung hinterbleibt eine tiefviolette Suspension, welche bei 300 K 1 h gerührt wird. Nach Abfiltrieren von $AgBr$ und mehrfachem Waschen mit CCl_4 werden die vereinigten Filtrate durch dreimaliges Ausschütteln mit insgesamt 100 ml 2N NaOH und sechsmaliges Nachwaschen mit je 25 ml H_2O neutralisiert und über $CaCl_2$ getrocknet. Destillation über eine Drehbandkolonne liefert 1,3 g (23%) C_4H_7Br mit $Kp.^{760} = 377$ K ($n_D = 1,478$). Massenspektrum vgl. Abb. 9.

Thermolysen und heterogen katalysierte Gasreaktionen werden in der variablen „Baukasten-Apparatur“ (Abb. 1: A) bei 10^{-2} mbar durchgeführt, deren Quarzrohr mit Durchmesser 10 mm innerhalb der Ofenzone eine 5–10 cm lange Schicht Quarzwolle oder zwischen Quarzwolle-Pfropfen eingefülltes Raney-Nickel enthält. Die bei 10^{-2} mbar sorgfältig entgasten Substanzproben (1 ml) werden mit flüssigem N_2 gekühlt, die Apparatur über ③ (Abb. 1: A) evakuiert und nach Öffnen des Ventils zum PE-Spektrometer unter Steigerung der Ofentemperatur in 50 K-Schritten jeweils die Ionisationsmuster des Gasstroms registriert. Zur Aufnahme des PE-Spektrums von H_2 ist es wegen dessen geringen Wirkungsquerschnittes erforderlich, die übrigen Reaktionsprodukte in der 77 K-Kühlfalle ⑤ auszufrieren und die Zählrate des Spektrometers zu erhöhen. In der Kühlfalle auskondensierte Produktgemische können durch langsames Auftauen (Ethanol/ N_2 -Bad mit 160 K und Zugabe von Ethanol) fraktioniert verdampft und so einzelne Produkte PE-spektroskopisch charakterisiert werden. Die Kühlfalle kann aus der Apparatur herausgenommen und an einen Massenspektrometer zu zusätzlicher MS-Analyse angeflanscht oder über ein aufgesetztes Septum Proben für die gaschromatographische Trennung und Charakterisierung der Produktgemische entnommen werden.

Kurzweg-Umsetzung zum Nachweis von Allyl-Radikalen: Wegen ihrer geringen Halbwertszeit wird die Anordnung (Abb. 1: B) verwendet, welche den Abstand zwischen Katalysatorzone und Ionisierungskammer auf 3 cm verkürzt. Hierzu werden die Probenchleuse eines Leyboldt-Heraeus-UPG 200-PE-Spektrometers durch einen, mit Normschliff verse-

henen Metallflansch ersetzt, an diesen ein mit Widerstandsdraht-Wicklungen beheiztes Quarzrohr mit der Katalysatorzone im N_2 -Strom angesetzt und die Umsetzung wie beschrieben durchgeführt.

PE-Spektren registriert ein PE-Spektrometer Perkin-Elmer PS 16 (Auflösungsvermögen 30 m eV; maximale Intensität 30000 cps). Der Meßdruck liegt zwischen 10^{-1} und 10^{-2} mbar; für eine 6–10-stdg. Meßserie wird nur 1 mmol Substanz benötigt. Die Eichung der PE-Spektren erfolgt jeweils mit einem Gasgemisch aus Argon ($^3P_{3/2} = 15,76$ eV) und Xenon ($^2P_{3/2} = 12,13$ eV), das aus einem internen Vorratsgefäß über ein Nadelventil zudosiert wird.

Gaschromatogramme werden entweder mit einem Shimadzu GC-8A und digitaler Auswertung durch einen Apple II E oder mit einem HP-GC 5840 A mit integriertem Rechner durchgeführt. Bedingungen sind:

3-Chlor-1-propen (Porasil/*n*-Octan, 330 K, 20 l/h N_2)

Rt [min]	Substanz
1,42	Propen
10,3	3-Chlor-1-propen
13,92	1.5-Haxadien

Bromcyclobutan (OV 17/*n*-Hexan, 350 K, 18 l/h N_2)

Rt [min]	Substanz
1,55	4-Brom-1-buten
1,98	Bromcyclobutan

Massenspektren liefert ein Varian MAT CH 7.

BET-Oberflächenmessungen werden mit einem Quantachrome Monosorb durchgeführt: Der verwendete Raney-Nickel-Kontakt besitzt eine Oberfläche von 15 m²/g.

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] 8. Mitt.: H. Bock und O. Breuer, *Angew. Chem.* **99**, 492 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 461 (1987).
- [2] Teil der Diss. H. P. Wolf, Universität Frankfurt (1988).
- [3] Vgl. H. Bock und H. P. Wolf, *Angew. Chem.* **97**, 411 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 418 (1985).
- [4] H. Bock, G. Tschmutowa und H. P. Wolf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1068.
- [5] P. Sabatier und J. B. Senderens, *C. R. Acad. Sci.* **128**, 1173 (1899) sowie **132**, 1254 (1901).
- [6] M. Raney, US Patent 1.563.787 (1925) sowie 1.628.191 (1927).
- [7] Vgl. z. B. den aktivierten Nickel-Kontakt B-113 W der Degussa AG.
- [8] Vgl. z. B. K. Weissmerl und H. J. Arpe, „Industrielle Organische Chemie“, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1978).
- [9] Übersicht: P. Fouilloux, *Appl. Catal.* **8**, 1 (1983) und Lit.zit.
- [10] H. Kurata, T. Kobayashi und N. Uyeda, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **63**, 216 (1985).
- [11] Zur Herstellung von Raney-Nickel vgl. z. B.
a) J. Anderson, „Structure of Metallic Catalysts“, Academic Press, London (1975);
b) P. Fouilloux, G. A. Martin, A. J. Renouprez, B. Moraweck, B. Imelik und M. Prettre, *J. Catal.* **25**, 212 (1972);
c) R. Sassoulas und Y. Trambouze, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, 985 (1964);
d) P. J. Kokes und P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5032 (1959) oder
e) S. Nashimura und Y. Urushibara, *J. Chem. Soc. Jpn.* **20**, 199 (1957) sowie jeweils Lit.zit.
- [12] H. Bock und B. Solouki, *Angew. Chem.* **93**, 425 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 425 (1981). Vgl. auch H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, M. Bankmann, O. Breuer, R. Dammel, J. Dörr, M. Haun, T. Hirabayashi, D. Jaculi, J. Mintzer, S. Mohmand, H. Müller, P. Rosmus, B. Roth, J. Wittmann und H. P. Wolf, *J. Mol. Struct.* **173**, 31 (1988).
- [13] Diplomarbeit H. P. Wolf, Universität Frankfurt (1984).
- [14] H. Bock und H. P. Wolf, unveröffentlichte Ergebnisse. Die PE-Spektren der thermischen Zersetzung sind – bei den jeweils angegebenen höheren Temperaturen – weitgehend identisch mit denen der Umsetzungen an Raney-Nickel. Auf Unterschiede – z. B. bei der thermischen Zersetzung von Allylchlorid – ist jeweils hingewiesen.
- [15] Vgl. den in R. F. C. Brown, „Pyrolytic Methods in Organic Chemistry“, Academic Press, New York (1980), gegebenen allgemeinen Überblick über thermische Zersetzung von Alkylhalogeniden und deren Kinetik sowie Lit.zit.
- [16] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki und S. Iwata, „Handbook of He(I) Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules“, Japan Scientific Soc. Press, Tokio, sowie Halstead Press, New York (1981).
- [17] S. Kunichika, Y. Sakibibara und M. Taniuchi, *Bull. Soc. Chem. Jpn.* **42**, 1082 (1969).
- [18] Vgl. Diplomarbeit R. Dammel, Universität Mainz (1980).
- [19] Vgl. Diplomarbeit M. Bankmann, Universität Frankfurt (1984).
- [20] Vgl. H. Bock, W. Ried und U. Stein, *Chem. Ber.* **114**, 673 (1981) und Lit. zit.
- [21] Vgl. H. Bock, T. Hirabayashi und S. Mohmand, *Chem. Ber.* **114**, 2595 (1981) und Lit.zit.
- [22] G. F. Emerson, L. Watts und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 131 (1965); W. Watts, J. D. Fitzpatrick und R. Pettit, *ibid.* **87**, 3253 (1965) sowie P. Reeves, J. Henery und R. Pettit, *ibid.* **91**, 5888 (1969).
- [23] T. Bally und S. Masamune, *Tetrahedron* **36**, 343 (1980) und Lit.zit.
- [24] Übersicht: G. Maier, *Angew. Chem.* **100**, 317 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 295 (1988) und Lit.zit.
- [25] J. Kreile, N. Münzel, A. Schweig und H. Specht, *Chem. Phys. Lett.* **124**, 144 (1986). Vgl. hierzu auch V. Eck, G. Lauer, A. Schweig, W. Thiel und H. Vermeer, *Z. Naturforsch.* **33a**, 388 (1978) oder V. Eck, C. Müller, R. Schultz, A. Schweig und H. Vermeer, *J. Electron Spectrosc.* **17**, 67 (1979).
- [26] K. B. Wiberg, G. B. Ellison, J. J. Wendoloski, C. R. Brundle und N. A. Kuebler, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7179 (1976).
- [27] F. Brogli und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1423 (1971).
- [28] R. C. Brady III und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6181 (1980) sowie **103**, 1287 (1981). Vgl. auch W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **94**, 118 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 117 (1982) und Lit.zit.
- [29] Vgl. z. B. Winacker/Küchler, „Chemische Technologie“, Bd. 6, 4. Aufl., Hauser Verlag, München (1975).
- [30] Vgl. z. B. Hünig/Märkl/Sauer, „Integriertes Organisches Praktikum“, Verlag Chemie, Weinheim (1979).
- [31] J. Freel, W. J. M. Pieters und R. B. Anderson, *J. Catal.* **14**, 247 (1969).
- [32] Vgl. hierzu S. Nashimura und Y. Urushibara, *J. Chem. Soc. Jpn.* **20**, 199 (1975). Andere Herstellungsvarianten finden sich bei R. Sassoulas und Y. Trambouze, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, 985 (1964) sowie in [31].
- [33] J. Cason und R. Way, *J. Org. Chem.* **14**, 31 (1949).

