

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

83. JAHRGANG 1971
HEFT 6
SEITE 185–220

Über den Mechanismus von Kontakteliminierungen, ein Beitrag zum Verständnis der Wirkungsweise polarer Katalysatoren

Von Heinrich Noller, Paulino Andréu und Manfred Hunger^[*]

Es werden die auf Ingold und seine Schule zurückgehenden, in der organischen Chemie üblichen Vorstellungen auf heterogen-katalytische Eliminierungen (meist aus Halogenalkanen und aliphatischen Alkoholen) angewendet. Aus der Aktivität der Katalysatoren, der Reaktivität der Substrate (Reaktanten) und der Primärproduktverteilung wird auf einen heterolytischen Mechanismus geschlossen, ähnlich dem in flüssiger Phase. Die Aktivität der Katalysatoren – Salze und Oxide – steigt mit zunehmender Ladung und abnehmendem Radius der Kationen sowie mit zunehmender Basizität der Anionen. Die Reaktivität der Substrate zeigt weitgehend die von der flüssigen Phase bekannten Charakteristiken. Im Gegensatz zur flüssigen Phase werden primär häufig die cis-Olefine bevorzugt. – Die Stereospezifität der Reaktion wird von der relativen Stärke der Wechselwirkungen zwischen dem Katalysator-Kation und der austretenden Gruppe X⁻ sowie zwischen dem Katalysator-Anion und dem austretenden Proton bestimmt. Beim konzertierten Mechanismus wurde bislang nur trans-Eliminierung gefunden.

1. Einleitung

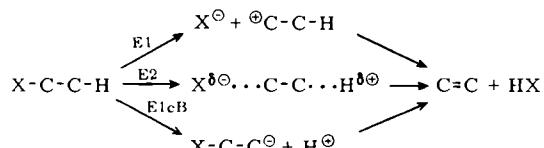
In diesem Bericht soll ausschließlich von β -Eliminierungen, meist aus Halogenalkanen und aliphatischen Alkoholen^[1,2], die Rede sein. Es handelt sich hier stets um (bei der Reaktionstemperatur) gasförmige Reaktanten und feste Katalysatoren. Der Ort der Reaktion ist die Oberfläche des Festkörpers.



Die Kontakteliminierung (Eliminierung an Katalysatoren) nimmt in mancherlei Hinsicht eine Stellung zwischen den Eliminierungen in flüssiger Phase und in der Gasphase ein. Die Eliminierung in flüssiger Phase wird allgemein als heterolytischer Prozeß angesehen. Für die Gasphasenreaktion nimmt MacColl^[3] ebenfalls einen heterolytischen oder, vorsichtiger ausgedrückt, „quasiheterolytischen“ Verlauf an (s. dazu auch^[1], S. 182ff). Wir sind der Ansicht, daß auch die Kontakteliminierung heterolytisch verläuft. Ein experimenteller Hinweis auf die Richtigkeit dieser Annahme ist der Befund, daß dabei nur polare Substanzen – Salze und Oxide – katalytisch aktiv sind, nicht aber Metalle. Um über den Mechanismus Aufschluß zu erhalten, wurden die Kinetik, die Aktivität der Katalysatoren, die Reaktivität der Substrate sowie die Primärproduktverteilung untersucht. Die Reaktivität umfaßt auch den kinetischen Isotopie-Effekt, die Primärproduktverteilung auch die Verteilung von Isotopen in den Produkten.

2. Kinetik

Wie in flüssiger Phase ist bei Kontakteliminierungen zwischen E1-, E2- und E1cB-Eliminierungen zu unterscheiden. Sie sind in Schema 1 zusammengestellt.



Schema 1.

[*] Prof. Dr. H. Noller

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
A-1060 Wien, Getreidemarkt 9 (Österreich)

Dr. P. Andréu

Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas
(Venezuela)

Dr. M. Hunger

Escuela de Física, Matemáticas y Computación, Universidad Central
de Venezuela, Caracas (Venezuela)

Bei E1 beginnt die Reaktion mit der Abtrennung von X. Da X in der Regel elektronegativer ist als H, bildet sich im ersten Schritt ein Carbonium-Ion, das eine gewisse Lebensdauer hat und im zweiten Schritt ein Proton abgibt. Das Profil der potentiellen Energie hat zwei Maxima, mit einem – dem Carbonium-Ion entsprechenden – Minimum dazwischen.

E1cB (cB = „conjugated Base“) beginnt mit der Trennung der C–H-Bindung. Das Energieprofil hat hier ebenfalls zwei Maxima; das Minimum dazwischen entspricht dem Carbanion.

Bei E2, auch konzertierte Eliminierung oder Mehrzentrenprozeß genannt, werden H und X gleichzeitig abgetrennt. Höchstens in Ausnahmefällen wird es sich dabei aber um einen exakt synchronen Prozeß handeln; vielmehr wird die Reaktion mit der Verlängerung nur einer Bindung anfangen. Ehe jedoch deren Trennung vollständig ist, beginnt die Lösung der anderen Bindung. Im aktivierte Komplex ist die Trennung der beiden Bindungen somit verschieden weit fortgeschritten^[1,2]. Die konzertierte Reaktion überdeckt demnach einen breiten Bereich von Möglichkeiten mit Tendenz nach E1 oder E1cB hin. Wesentlich ist, daß das Energieprofil nur ein Maximum aufweist.

In flüssiger Phase wird erste Ordnung nach dem Reaktanten und Unabhängigkeit von der Konzentration der Base als Kriterium für E1 angesehen, zweite Ordnung, d. h. jeweils erste nach Reaktant und Base, als Kriterium für E2. Da bei der Kontaktreaktion die Anionen des Katalysators die Funktion der Base übernehmen und ihre Konzentration sich nicht ändert, müßte man sowohl beim Carbonium-Ion-Mechanismus (E1) als auch beim konzertierten Mechanismus (E2) erste Ordnung finden. Dies ist in der Tat – mit gewissen Einschränkungen – das Ergebnis der bisherigen Untersuchungen.

Cremer und Baldr^[4] finden für die katalytische HCl-Eliminierung aus Äthylchlorid bis etwa 50% des Umsatzes erste Ordnung nach dem Reaktanten. Dies wird von *Schwab* und *Noller*^[5] bestätigt. *Noller* und *Wolff*^[6] können dann zeigen, daß Abweichungen von der ersten Ordnung auf dem Einfluß der Rückreaktion, der Addition, beruhen. Statt der einfachen Gleichung:

$$RG = k_{el} p(C_2H_5Cl) \quad (1)$$

ist eine Gleichung zu verwenden, die die Rückreaktion einbezieht:

$$RG = k_{el} p(C_2H_5Cl) - k_{ad} p(C_2H_4)p(HCl) \quad (2)$$

(RG = Reaktionsgeschwindigkeit; k = Geschwindigkeitskonstante; el = Eliminierung; ad = Addition; p = Druck). Auch *Simkovich* und *Wagner*^[7] verwenden diese Gleichung.

Ob der zweite Term ins Gewicht fällt, hängt von der Lage des Gleichgewichts ab. *Heinzelmann*^[8] arbeitet unter Bedingungen praktisch vollständiger Eliminierung (Äthylchlorid bei ca. 300 °C, Drucke unter 50 Torr, Strömungsapparatur, Trägergas He, Katalysatoren MgSO₄ und Al₂O₃). Gleichung (1) ist hier bis zu Umsätzen über 80% erfüllt. Die Konstante k_{el} nimmt jedoch mit zunehmendem Anfangsdruck ab. Bei einem gegebenen

(Anfangs-)Druck und für sich allein, d. h. ohne Störung durch die Addition betrachtet, verläuft die Eliminierung also nach erster Ordnung (unimolekulare Reaktion).

Weitere Aufschlüsse sind, im Gegensatz zur Flüssigphasenreaktion, aus der Kinetik schwerlich zu entnehmen.

3. Aktivität der Katalysatoren

Ein allgemein akzeptiertes Maß für die Aktivität existiert nicht. Wir verwenden teils die Reaktionsgeschwindigkeit (RG), teils die Aktivierungsenergie (AE)^[*].

3.1. Wirkung der Kationen

Einen ersten Überblick gibt Tabelle 1. Die Erdalkalimetall-Ionen sind wirksamer als die Alkalimetall-Ionen. Als Ursache dafür mag man das stärkere elektrische Feld der zweiwertigen Kationen ansehen oder – was hier auf das gleiche hinausläuft – die stärker elektrophilen Eigenschaften. Innerhalb jeder der beiden Gruppen nimmt die Aktivität von oben nach unten im Periodensystem, d. h. mit zunehmendem Radius, ab, wiederum der Stärke des elektrischen Feldes (den elektrophilen Eigenschaften) entsprechend.

Tabelle 1. Aktivitäten (Aktivierungsenergien, AE) von Alkalimetall- und Erdalkalimetallchloriden und -sulfaten.

Reaktant	Katalysator	AE (kcal/mol)	Temp. (°C)	Meßtechnik	Lit.
2-Chlorpropan	LiCl	20	242 – 271	strömend	[9]
	NaCl	25	362 – 393		
	KCl	46	295 – 315		
2-Chlorpropan	CaCl ₂	18	116 – 189	statisch	[6]
	SrCl ₂	20	128 – 171		
	BaCl ₂	28	82 – 142		
	CaSO ₄	17	72 – 132		
2-Chlorbutan	MgSO ₄	13	150 – 300	Puls	[10, 11]
	CaSO ₄	16	180 – 320		
	BaSO ₄	22	250 – 400		

Auch das Anion ist von Einfluß. *Schwab* und *Karatzas*^[13] finden für C₂H₅Cl als Reaktanten an Ba[MnCl₄] mit seinem zweiwertigen Anion eine kleinere Aktivierungsenergie (13 kcal/mol) als an den Komponenten BaCl₂ (21 kcal/mol) und MnCl₂ (28 kcal/mol) (Temperaturbereich 330–380 °C). (Zur Wirkung der Anionen siehe Abschnitt 3.3.)

Tabelle 2. Zur Aktivität der Kationen in Sulfatkatalysatoren: Reihenfolge der Aktivitäten, Aktivierungsenergien (AE), Temperaturbereiche sowie Kationenradien [14]. Reaktant: 2-Brombutan; PulsTechnik [11].

Aktivitäten [a]	Mg ²⁺	> Ba ²⁺	> Be ²⁺	> Al ³⁺	> Li ⁺	> K ⁺
Kationenradius (Å)	0.65	1.35	0.31	0.50	0.60	1.33
AE (kcal/mol)	30	16	24	5	26	15
Temp. (°C)	90–120	100–160	120–220	150–250	200–330	170–380

[a] Als Maß der Aktivität diente die Reaktionsgeschwindigkeit.

[*] Gemeint ist die Arrheniussche Aktivierungsenergie, die wir der Eyringschen Aktivierungsenthalpie als gleichwertig ansehen (vgl. dazu [12]).

Eine grundsätzliche Schwierigkeit bei Aktivitätsvergleichen ist, daß sich beim Wechsel des Katalysators mehr als eine der Eigenschaften (Art, Größe und Ladung der Ionen sowie Kristallstruktur) ändern. In Tabelle 2^[14] vergleiche man besonders die Werte der Katalysatoren mit etwa gleich großem Kation. Beim Übergang von 2-Brombutan zu 2-Chlor-, 1-Chlor- und 1-Brombutan ändert sich die Reihenfolge der Aktivität der Kationen nur wenig^[14]. Die einwertigen Kationen sind wiederum weniger aktiv als die höherwertigen; Mg²⁺ ist am aktivsten. Würde die Aktivität allein von der Größe und der Ladung bestimmt, müßte Al³⁺ jedoch aktiver sein. Vermutlich spielt auch die Zugänglichkeit eine Rolle, d. h. die Abschirmung etwa durch Anionen, die bei kleinen Kationen (Be²⁺) relativ hoch ist und ebenso bei einem ungünstigen Zahlenverhältnis von Kation zu Anion (Al³⁺). In der Tat ist AlPO₄, mit einem günstigeren Verhältnis Kation zu Anion, aktiver als Al₂(SO₄)₃^[15]. Als Maß der Aktivität diente hier die Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei zeolithischen Katalysatoren wird die Wirksamkeit der Kationen ebenfalls deutlich. Wie *Venuto, Givens, Hamilton und Landis*^[16] finden, sind die Linde-Molekularsiebe X und Y^[16a] in der Lanthanoid-, Na-, Ni-, H- und Ag-Form für die HCl-Eliminierung aus Äthylchlorid aktiver als der Krackkatalysator 46 Al (Silicium-Aluminium-Oxid) der Socony Mobil Oil Company (Aktivitätsmaß: Reaktionsgeschwindigkeit bei 260 °C).

Ähnliche Regelmäßigkeiten finden sich bei der Dehydratisierung von Alkoholen. *Galitsch et al.*^[17] erhielten mit 1-Butanol an Zeolithen (Molekularsieben) die folgende Reihenfolge der Aktivität (Reaktionsgeschwindigkeit): LiNaX > NaX > KNaX > RbNaX. *Scharf et al.*^[18] fanden mit 1-Pentanol HNaY > ZnNaY > MgNaY > ZnNaX > MgNaX > NaY > NaX (Aktivitätsmaß: Reaktionsgeschwindigkeit im Temperaturbereich 170 bis 400 °C). Wieder ist die Aktivität der Kationen im wesentlichen durch deren Ladung (Wertigkeit) und Größe bestimmt.

3.2. Verwandtschaft zwischen katalytischer Eliminierung und Krackreaktion

Die genannte Verwandtschaft kommt in den Arbeiten von *Rabo et al.*^[19] zum Ausdruck, die wie wir das (durch Größe und Ladung bedingte) elektrische Feld als maßgeblich für die katalytische Wirkung der Ionen ansehen. Die Reihenfolge der Aktivitäten verschiedener Formen der Linde-Molekularsiebe X und Y^[16a] für die Krackung von Hexan ist die folgende: NaX ≈ NaY ≈ Silicium-Aluminium-Oxid (Krackkatalysator) < BaY < MgX < SrY < CaY < MgY. Die Y-Reihe ist aktiver als die X-Reihe, was einen gewissen Einfluß des „Anions“ erkennen läßt. Eine entsprechende Aktivitätsfolge wird für die Krackung von Cumol (Isopropylbenzol) gefunden: NaY < BaY < SrY < CaY ≈ MgY ≈ BeY. LaY hat eine viel höhere Krackaktivität als NaY (Reaktant: Butan, Aktivitätsmaß: Reaktionsgeschwindigkeit im Temperaturbereich zwischen 360 und 500 °C).

3.3. Wirkung der Anionen

Die Wirkung der Anionen (Tabelle 3) ist weniger durchsichtig als die der Kationen. Eine gewisse Parallelie zur Basizität scheint vorzuliegen. Vermutlich ist die wesent-

liche Größe nicht so sehr die Basizität als vielmehr die Vereinigungsgeschwindigkeit zwischen Base und Proton, die mitunter als Nucleophilie bezeichnet wird^[21].

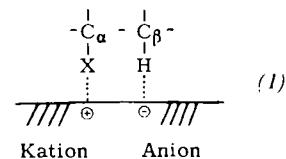
Tabelle 3. Zur Aktivität der Anionen von Lithiumsalzen [20]: Reihenfolge der Aktivitäten, Aktivierungsenergien (AE) und Temperaturbereiche (Reaktant 2-Chlorbutan; Pultechnik [11]). Als Maß der Aktivität dient die Reaktionsgeschwindigkeit.

Aktivitäten	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	CO ₃ ²⁻	Br ⁻	Cl ⁻
AE (kcal/mol)	25	16	18	25	26	25
Temp. (°C)	150–260	170–375	160–440	190–400	200–400	290–420

3.4. Vorstellungen über die Katalysatorwirkung

Die Aufteilung der Katalysatorwirkung in einen kationischen und einen anionischen Anteil entspricht der in flüssiger Phase üblichen Unterscheidung zwischen kationoiden (Lewis-sauren, elektrophilen) und anionoiden (basischen, nucleophilen) Bestandteilen des Reaktionsmediums. Daß diese doppelte Wirkung des Katalysators wichtig ist, geht schon daraus hervor, daß nur polare Substanzen die genannten Eliminierungen katalysieren, nicht aber Metalle^[21].

Die für die Kationen und Anionen gefundenen Aktivitäten sprechen dafür, daß das Kation aus dem Alkylhalogenid das Halogen abtrennt, und zwar als Halogenidion, während das Anion ein Proton von C_β übernimmt. Wie schon *Schwab* und *Karatzas*^[13] vorschlugen, ist die Wechselwirkung zwischen Katalysator und Reaktant dann – sterische Gesichtspunkte außer acht lassend – wie in (1) zu formulieren.



Die Wirkung des Kations scheint häufig entscheidender zu sein als die des Anions. Es sieht so aus, als wäre der Angriff der elektrophilen Zentren des Katalysators (Kationen) auf die C–X-Bindung wirksamer als der Angriff der nucleophilen (basischen) Zentren (Anionen) auf die C–H-Bindung. Da im Fall X = Halogen die C–X-Bindung leichter zu trennen ist als die C–H-Bindung, läge dem das einleuchtende Prinzip zugrunde, daß die Reaktion durch den Angriff des Katalysators auf die schwächste Stelle des Moleküls eingeleitet wird. (Zur Anwendung der Halbleitertheorie der Katalyse auf Eliminierungsreaktionen siehe^[7, 22].)

4. Reaktivität

4.1. Leichtigkeit des Austritts der Gruppe X

Mit 1- und 2-X-Butan wurde an den Sulfatkatalysatoren^[14] der Tabelle 2 sowie an Calciumsulfat und -phosphat^[23] die unten angegebene Reihenfolge für die Leichtigkeit des Austritts gefunden:

X	Br	\approx	Cl	>	OH	>	NH ₂	>	C ₆ H ₅
homolytische Trennungs-energie [24] der C-X-Bindung in C _n H _n , X (kcal/mol)	65	82	93	78	78	94			

Die Leichtigkeit des Austritts – als Maß wurde die Reaktionsgeschwindigkeit im Temperaturbereich zwischen 200 und 350°C herangezogen – läuft demnach nicht der homolytischen Trennungsenergie parallel.

4.2. Primäre, sekundäre, tertiäre Kohlenstoffatome

Die Leichtigkeit des Austritts eines Substituenten X hängt auch davon ab, ob er an ein primäres, sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist: wie in flüssiger Phase wird der Austritt in der angegebenen Reihenfolge leichter. An CaCl₂ wurden zwischen 100 und 350°C die folgenden Aktivierungsenergien (in kcal/mol) gefunden [25]:

<chem>CC(C)C</chem>	<chem>CC(C)CC</chem>	<chem>CC(Cl)C</chem>	<chem>CC(Cl)CC</chem>
Cl	Cl	Cl	Cl

29	16	10	6
----	----	----	---

Für die Krackreaktion an Silicium-Aluminium-Oxid lautet die Reaktivitätsreihe [26]: tert.-Butylbenzol > sek.-Butylbenzol > Cumol (Isopropylbenzol) > n-Butylbenzol. Hier zeigt sich wieder die Ähnlichkeit von Eliminierung und Krackreaktion. Dies gilt auch für das Kracken von Aliphaten: Bei Hexan wurde beobachtet [27], daß sich die relative Reaktivität von primären, sekundären und tertiären Kohlenstoffatomen wie 1 : 2 : 20 verhält. Dohse fand diese Reaktivitätsfolge schon 1931 [28] für die Alkoholdehydratisierung an Bauxit (Tabelle 5).

4.3. Wirkung von Substituenten

Mit einer Reihe von 1-Chlor-n-alkanen wurden an BaSO₄ zwischen 160 und 400°C folgende Aktivierungsenergien (AE) erhalten [29]:

Anzahl der C-Atome	2	3	4	5	6	7
AE (kcal/mol)	17	12	19	15	10	10

Die Aktivierungsenergie ändert sich nicht monoton mit der Kettenlänge (β -Substitution durch Alkylgruppen). Vermutlich handelt es sich um ein in seinen Einzelheiten schwer zu übersehendes Zusammenspiel von Nachbargruppeneffekten und induktiven Effekten. Schon der induktive Effekt der Alkylgruppen ist gegenläufig. Er begünstigt einerseits den Austritt des X^\ominus , erschwert aber andererseits den des Protons (auch C_β erhält mehr negative Ladung und hält darum das Proton stärker fest). Letzteres wirkt sich beim E2-Mechanismus stärker aus als bei E1. Nach Bunnett [21] verschiebt β -Alkyl den Mechanismus nach E1 hin (Tabelle 11).

Über elektronegative Substituenten in β -Stellung – die nach Bunnett [21] den Reaktionsablauf in Richtung E1cB verschieben – gibt Tabelle 4 Auskunft. Die Katalysato-

ren MgSO₄ und K₂CO₃ verhalten sich hier deutlich verschieden. MgSO₄ ist ein E1-, K₂CO₃ ein E2-Katalysator [1] (Näheres dazu s. Abschnitt 5.4.). Bei E1 erschwert das β -Chlor-Atom den (geschwindigkeitsbestimmenden) Austritt des Chlorid-Ions und die Bildung des Carbonium-Ions; bei E2 tritt diese Erschwerung zwar auch auf, wird aber überkomponiert durch die Erleichterung des Protonenaustauschs und die Konjugation der p-Elektronen des verbleibenden Chlors mit der sich ausbildenden Doppelbindung.

Eine Phenylgruppe in β -Stellung wirkt ähnlich wie ein elektronegativer Substituent (siehe Tabelle 7).

Tabelle 4. Aktivierungsenergien [30] (in kcal/mol) zwischen 160 und 350°C für elektronegativ (mit Chlor) substituiertes Äthan.

Reaktant	<chem>Cl-C(Cl)C</chem>	<chem>Cl-C(Cl)C(Cl)</chem>	<chem>Cl-C(Cl)C(Cl)Cl</chem>	<chem>Cl-C(Cl)C(Cl)Cl(Cl)</chem>	<chem>Cl-C(Cl)C(Cl)Cl(Cl)Cl</chem>	<chem>Cl-C(Cl)C(Cl)Cl(Cl)Cl(Cl)</chem>
Katalysator (E1)	MgSO ₄	23	sehr hoch	33	sehr hoch	21
Katalysator (E2)	K ₂ CO ₃	24	16	24	14	33

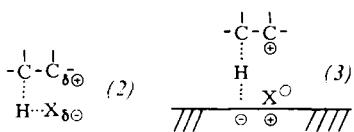
α -Substitution durch eine Methylgruppe erhöht die Reaktivität beträchtlich (Tabelle 5). Der Effekt ist in seiner Größe ähnlich dem von MacColl [1,3] und früher von Barton [31] für die Homogenreaktion in der Gasphase gefundenen. In der Homogen- wie in der Kontaktreaktion sind die Aktivierungsenergien eher wie die Energien der heterolytischen als die der homolytischen Trennung abgestuft. MacColl schließt daraus, daß es sich bei der Gasphasenreaktion um einen (quasi-)heterolytischen Prozeß handelt, ähnlich E1 in flüssiger Phase. Wir nehmen dasselbe für die Kontaktreaktion an. Ähnlich verlaufen die Aktivierungsenergien für die Alkoholdehydratisierung an Bauxit [28] (Tabelle 5).

Tabelle 5. α -Substitution durch elektronenabgebende Substituenten (Methyl), Aktivierungsenergien (AE) für die Kontaktreaktion an LiCl und die Homogenreaktion, dazu Energien der homolytischen und heterolytischen Trennung (D) (alle in kcal/mol). Zum Vergleich: Aktivierungsenergien der Alkoholdehydratisierung an Bauxit (Aktivierungsenergie gemessen zwischen 150 und 400°C).

	<chem>X-C-C</chem>	<chem>C-X-C</chem>	<chem>C-X-C</chem>
Katalysator LiCl [9] (X = Cl) AE	25	20	16
Homogenreaktion [1,3] (X = Cl) AE	60	51	41
D (R-Cl)	81	82	78
D (R ⁺ -Cl ⁻)	193	166	150
Katalysator Bauxit [28] (X = OH) AE	31	25.5	20

[*] Solche Angaben sind stets relativ gemeint, denn der Mechanismus hängt ja auch vom Reaktanten ab. Hier heißt das: K₂CO₃ liegt mehr auf der E2-Seite als MgSO₄. Hätte man aber – was unserer Erfahrung nach mit unseren Substraten nicht zutrifft – mit MgSO₄ schon einen E2-Mechanismus, dann hätte man mit K₂CO₃ eine Verschiebung nach E1cB hin (vgl. [2]).

Für die Addition in der Gasphase (Homogenreaktion) erachtet Banthorpe^[1] den Übergangszustand (2) für wahrscheinlich. Im Sinne des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität schlägt er diesen gleichen Übergangszustand auch für die Eliminierung in der Gasphase vor^[1].



Für die Kontaktreaktion scheint uns im E1-Fall ein entsprechender Übergangszustand (3) nahezu liegen. Der aktivierte Komplex (3) benötigt zu seiner Bildung offensichtlich weniger Energie als (2), und darauf beruht die Katalysatorwirkung.

Die Wirkung des Katalysators ist der eines solvatisierenden Lösungsmittels vergleichbar. Wie Gutmann^[32] zeigte, ist die Befähigung eines solchen Lösungsmittels zur Heterolyse kovalenter Bindungen und zur Stabilisierung der dadurch entstandenen Ionen ein koordinationschemisches Phänomen. In ähnlicher Weise bewirkt der polare Katalysator die Heterolyse der bei der Reaktion zu trennenden Bindungen, indem er die im Übergangszustand auftretenden ionischen Gebilde durch kooperative Wechselwirkung stabilisiert. Die – in der Erniedrigung der Aktivierungsenergie bestehende – Katalysatorwirkung ist demnach ebenfalls als koordinationschemisches Phänomen aufzufassen. Unterschiede sind allenfalls darin zu sehen, daß bei der Katalyse keine „Rundum-Solvatation“ auftritt und daß es sich bei den Übergangszuständen um entlang der Reaktionskoordinate instabile Gebilde handelt.

Elektronegative Substituenten in α -Stellung beeinträchtigen die E1-Eliminierung (Katalyse durch $MgSO_4$, Tabelle 4), weil das zweite Chloratom dem ersten die Mitnahme der Elektronen erschwert. Die E2-Eliminierung wird dagegen nicht beeinflußt (Katalyse durch K_2CO_3 , Tabelle 4). Zwar wird sicher auch hier die Mitnahme der

einen Übergang nach E2 – weil jetzt ja der Austritt des Chlorids noch schwerer, der des Protons dagegen leichter ist, so daß beide Bindungen sich etwa gleich schwer lösen –, und die Aktivierungsenergie der E2-Eliminierung kann wegen der Konjugationsmöglichkeiten unter der von E1 liegen. An K_2CO_3 dagegen kommt es zu einer weiteren Erschwerung des Chlorid-Austritts, die durch die Konjugation der entstehenden Doppelbindung mit zwei Chloratomen offenbar nicht wettgemacht wird.

Mochida et al.^[33] finden an mehreren Katalysatoren die in Tabelle 6 angegebene Reihenfolge der Reaktivitäten, die der an $MgSO_4$ (Tabelle 4) ähnlich ist. Dieselbe Reihenfolge ergab sich nach Venuto, Givens, Hamilton und Landis^[16] an einem mit Lanthanoiden belegten Molekularsieb (REX in Tabelle 6).

Tabelle 6. Zur Wirkung von elektronegativen Substituenten in α - und β -Stellung.

Katalysator	Reihenfolge der Reaktivitäten [a]	Lit.
SA-1 [b]	$Cl_3C-C > Cl_2C-C > Cl_2C-CCl$ (• $CIC=CCl$) >	[33]
A-B-I [c]	$Cl_2C-CCl_2 > CIC-CCl > Cl_2C-CCl$ (• $Cl, C-C$)	
Mg-10X [d]		
Cr_2O_3	$Cl_3C-C > Cl_2C-C > Cl_2C-CCl > Cl_2C-CCl$ (• $Cl, C-C$) (• $CIC=CCl$) > $CIC-CCl > Cl_2C-CCl$ (• $Cl, C-C$)	[33]
REX [e]	$Cl_3C-C > Cl_2C-C > CIC-CCl$	[16]

[a] Als Maß diente die Reaktionsgeschwindigkeit bei 300°C.

[b] Silicium-Aluminium-Oxid (13% Al_2O_3).

[c] Aluminium-Bor-Oxid (10% B_2O_3).

[d] Linde Molekularsieb 10 X, Mg-Form.

[e] Linde Molekularsieb 13 X, belegt mit einer Lanthanoiden-Mischung.

Substituiert man Äthylchlorid in α - und β -Stellung durch Methyl oder Phenyl^[34], so sind für die Aktivierungsenergien die in Tabelle 7 angegebenen Reihenfolgen zu erwarten, je nachdem ob E1 oder E2 vorliegt^[34]. Chloräthan reagiert so schwer, daß es nur in einem Fall untersucht wurde. 1-Chlor-1-phenyläthan reagiert dagegen so leicht, daß die Aktivierungsenergie nicht bestimmt werden konnte. Die (E1-artige) Homogenreaktion findet hier durch die α -Phenylgruppe so viel Unterstützung, daß sie schon bei etwa 100°C vollständig ist.

Tabelle 7. Zur Wirkung der Methyl- und Phenylsubstitution. Erwartete Reihenfolge der Aktivierungsenergien (AE) und gefundene Aktivierungsenergien (in kcal/mol), gemessen zwischen 100 und 450°C.

Erwartete Reihenfolge der AE für E1	$Cl-C-C$ C_6H_5	<	$C-C-C$ Cl	<	$Cl-C-C-C$	<	$Cl-C-C-C_6H_5$	<	$Cl-C-C$
Gefundene AE an $MgSO_4$	–	6	9	11	19	–			
an $BaSO_4$	–	8	10	15					
Erwartete Reihenfolge der AE für E2	$Cl-C-C \approx Cl-C-C-C_6H_5$ C_6H_5	<	$C-C-C$ Cl	<	$Cl-C-C-C$	<	$Cl-C-C$		
Gefundene AE an K_2CO_3	–	17	24	38	–				
an K_3PO_4	–	9	13	18	–				

Elektronen erschwert, doch wird dies kompensiert durch die Konjugation des verbleibenden Chlors mit der entstehenden Doppelbindung.

Ein zweites zusätzliches Chloratom (1,1,1-Trichloräthan, Tabelle 4) bewirkt an $MgSO_4$ wahrscheinlich

An $MgSO_4$ und $BaSO_4$ (E1-Katalysatoren) stimmt die gefundene Reihenfolge mit der erwarteten überein. An K_2CO_3 und K_3PO_4 (E2-Katalysatoren) hat zwar 1-Chlor-2-phenyläthan wie erwartet die niedrigste Aktivierungsenergie, doch sollte der Unterschied zwischen

1- und 2-Chlorpropan geringer sein. Vermutlich bedeutet der größere Unterschied, daß die Trennung der C–Cl-Bindung im Übergangszustand viel weiter fortgeschritten ist als die der C–H-Bindung, d. h., daß eine konzertierte Reaktion mit Tendenz nach E1 vorliegt^[1,2].

4.4. Kinetischer Isotopie-Effekt

An Magnesiumsulfat und Magnesiumphosphat wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der folgenden Reihe bestimmt: $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_3$ (D_0), $\text{CH}_3\text{-CDCl-CH}_3$ (D_1), $\text{CD}_3\text{-CHCl-CD}_3$ (D_6), $\text{CD}_3\text{-CDCl-CD}_3$ (D_7). Die Geschwindigkeit von D_0 ist praktisch gleich der von D_1 , die von D_6 gleich der von D_7 . Das Verhältnis $k(D_{0,1})/k(D_{6,7})$ der Geschwindigkeitskonstanten beträgt bei 320°C an Magnesiumphosphat^[35] 1.7; bei 160°C an Magnesiumsulfat^[36] 3. Isotopie-Effekte von dieser Größe sind mit einem E1-Mechanismus verträglich^[11], wie er für die beiden Katalysatoren zu erwarten ist (s. Abschnitt 5.4). Mit den C_β -deuterierten Alkoholen Isobutanol ($\text{CH}_3)_2\text{CD-CH}_2\text{OH}$, sek.-Butanol $\text{C}_2\text{D}_5\text{-CH(OH)-CH}_3$ und tert.-Butanol ($\text{CD}_3)_3\text{COH}$ finden Knözinger und Scheglila^[37] an Al_2O_3 einen Isotopie-Effekt (k_H/k_D) zwischen 3.95 (s-BuOH bei 120°C) und 1.7 (i-BuOH bei 200°C). Sie schließen auf einen E2-ähnlichen Mechanismus der Dehydratisierung, der mit zunehmender Temperatur nach E1 übergeht.

Ein sekundärer Isotopie-Effekt wurde nicht gefunden. Bei Einführung eines D-Atoms an C_α ist zwar stets der Umsatz des deuterierten Reaktanten etwas geringer als der des nicht deuterierten, doch bleiben die Unterschiede unter 10% ($\text{CH}_3\text{-CDCl-CH}_3$ an MgSO_4 , BaSO_4 ^[10]; $\text{CH}_3\text{-CDCl-C}_2\text{H}_5$ an CaCl_2 ^[38]; $\text{CH}_3\text{-CDOH-C}_2\text{H}_5$ an CaSO_4 ^[39]).

5. Die Primärproduktverteilung

Die Bestimmung der Primärprodukte ist ein besonders wichtiges Mittel, um Einblick in den Mechanismus einer Reaktion zu bekommen. Während die Gleichgewichtsverteilung durch die Differenz der freien Energien (Enthalpien) bestimmt wird (sog. thermodynamische Kontrolle), ist für die Primärproduktverteilung die Differenz der freien Aktivierungsenergien (-enthalpien) maßgebend (kinetische Kontrolle). Im allgemeinen sollte sich darum die Primärprodukt- von der Gleichgewichtsverteilung unterscheiden, ausgenommen allein den höchst seltenen Fall, daß die beiden Energiedifferenzen gleich sind. Man sollte darum stets kinetische Kontrolle finden. Meint man jedoch „thermodynamische Kontrolle“ nachzuweisen, so darf man das entweder als Zeichen für Sekundärreaktionen ansehen, die zu einem Gleichgewicht führen, oder auch dafür, daß sich der Unterschied der beiden Energiedifferenzen wegen der hohen Reaktionstemperatur nicht mehr auswirkt.

5.1. Orientierung

Bei Kontakteliminierungen aus Verbindungen, die mehrere Olefine bilden können, wurde bislang praktisch

immer Saytzeff-Orientierung gefunden: Es überwiegt das Olefin mit der größeren Anzahl Alkylgruppen. Dies gilt nicht nur für 2-Halogenbutane^[23, 25, 38–41], 2-Halogenpentane^[42] und tert.-Amylchlorid^[42] an zahlreichen Salz- und Oxid-Katalysatoren, sondern auch für 2-Butanol^[37, 39, 43, 43a]. Auch mit 2-Aminobutan^[43b] und ebenso mit 2-Phenylbutan^[26] an Silicium-Aluminium-Oxid wird die Saytzeff-Orientierung bevorzugt. Die Saytzeff-Orientierung ist nach allgemeiner Ansicht^[1,2] charakteristisch für E1 und allenfalls E2, weniger für E1cB.

Auffallenderweise findet man an Thoriumoxid bei der Alkoholdehydratisierung Hofmann-Orientierung: 2-Butanol bildet bevorzugt 1-Buten^[44], und sogar 3-Methyl-2-pentanol gibt bei 360°C zu rund 80% 3-Methyl-1-penten^[45].

5.2. Wagner-Meerwein-Umlagerung

1-X-Butan reagiert bei Kontakteliminierungen zwar stets schwerer als 2-X-Butan, doch sind die Produkte gleich und die Produktverteilungen einander häufig ähnlich, insbesondere mit X = Cl, Br. Meist überwiegt 2-

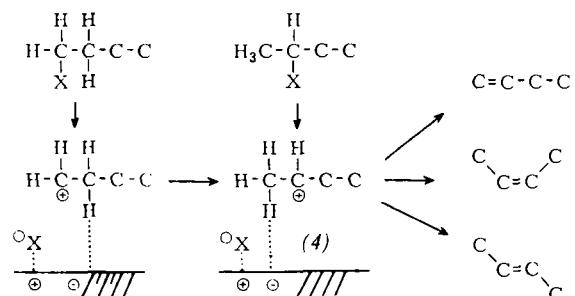
Tabelle 8. Ähnlichkeit der Produktverteilungen mit 1- und 2-Chlorbutan als Reaktanten sowie Beispiele zur cis-Bevorzugung [41].

Katalysator	Temp. (°C)	Reaktant	Umsatz (%) [a]	1-Buten (%) [b]	trans-2-Buten (%) [b]	cis-2-Buten (%) [b]
MgSO_4	240	1-Cl-Butan	80	10	60	30
MgSO_4	240	2-Cl-Butan	100	13	59	28
BaSO_4	245	1-Cl-Butan	70	21	36	43
BaSO_4	130	2-Cl-Butan	34	7	32	61
BaSO_4	180	2-Cl-Butan	97	9	46	45
Li_2SO_4	390	1-Cl-Butan	10	100	—	—
Li_2SO_4	270	2-Cl-Butan	10	15	27	58
Li_2SO_4	330	2-Cl-Butan	39	19	32	49
Li_2SO_4	390	2-Cl-Butan	100	22	40	38

[a] Bezogen auf den Reaktanten als 100%.

[b] Bezogen auf die Summe der Butene als 100%.

Buten^[23, 25, 40–42]. Tabelle 8 gibt einige Beispiele. Vermutlich bedeutet dies, daß sich aus beiden Reaktanten das gleiche 2-Butyl-Kation (4) bildet, bei 1-X-Butan über das zunächst entstehende 1-Butyl-Kation durch Wagner-Meerwein-Umlagerung.



Diese Ähnlichkeit der Produktverteilung ist ein weiterer Befund zugunsten eines E1-Mechanismus mit einem Carbonium-Ion als Zwischenstufe. Außer den Hydridverschiebungen findet man auch Umlagerungen des

Kohlenstoffskeletts. Aus Neopentylbromid erhält man an Al_2O_3 schon um 100°C 2-Methyl-2-but-en (Hauptprodukt) und 2-Methyl-1-but-en [42]. Die einzigen Katalysatoren, die aus 1-Halogenbutanen bevorzugt 1-Buten entstehen lassen, sind Lithiumsalze^[20, 41, 46] (Tabelle 8). Ersetzt man das Halogen durch einen schwerer austretenden Substituenten, so ist mit einer Verschiebung des Mechanismus in Richtung E2 zu rechnen. In der Tat erhält man aus 1-Butylacetat an MgSO_4 – für Halogenalkane ein ausgesprochener E1-Katalysator – zwischen 50 und 60% 1-Buten. An BaSO_4 , für Halogenalkane ebenfalls ein E1-Katalysator, wenn auch weniger bei E1 als MgSO_4 , bildet sich ausschließlich 1-Buten^[47].

5.3. Die *cis*-Bevorzugung

Eine auffallende Eigenschaft von Kontakteliminierungen ist es, daß primär häufig das (thermodynamisch weniger stabile) *cis*-Olefin vor dem *trans*-Olefin bevorzugt wird (Tabelle 8). Fast immer wird das *cis*-Olefin in größeren Mengen gebildet, als dem Gleichgewicht entspricht^[20, 23, 25, 38–41, 43]. Knözinger und Bühl fanden kürzlich mit 2-Butanol an Al_2O_3 das außergewöhnlich hohe *cis/trans*-Verhältnis 10:1^[43].

Besonders ausgeprägt ist diese Eigenschaft an Lithiumsalzen^[20], an sehr aktiven Katalysatoren ist sie weniger oder auch nicht vorhanden. (Besonders selektive Katalysatoren wie Lithiumsalze sind oft nur mäßig aktiv.) Mit zunehmender Temperatur nähert sich die Verteilung dem Gleichgewicht.

5.4. Stereoselektivität und Stereospezifität

Wir gebrauchen den Begriff Stereoselektivität im Hinblick auf den Katalysator, den Begriff Stereospezifität im Hinblick auf die Reaktion ganz allgemein.

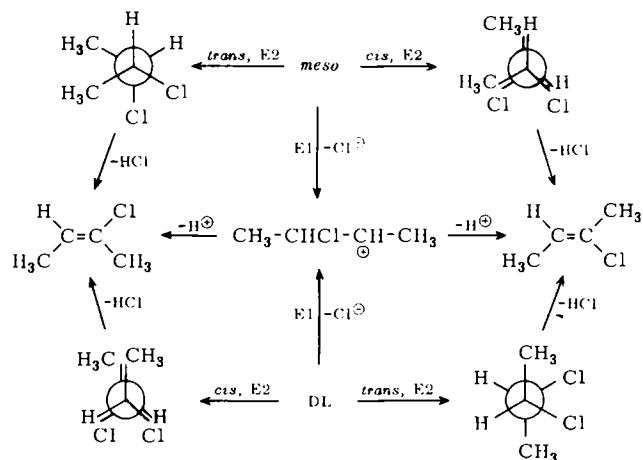
Eine der Möglichkeiten, um über Stereoselektivität und Stereospezifität Aufschluß zu bekommen, ist die Verwendung ringförmiger Verbindungen. Pines und Pillai kommen bei der Untersuchung der Dehydratisierung von Menthol und Neomenthol an Al_2O_3 zu dem überraschenden Ergebnis, daß es sich um eine *trans*-Eliminierung handeln muß^[48]. Ein ähnliches Ergebnis erhielten Blanc und Pines^[49], ebenfalls an Al_2O_3 , mit anderen alkyl- und phenylsubstituierten Cyclohexanolen. Dieser Befund der *trans*-Eliminierung wurde neuerdings von Blanchard und Canesson bestätigt, die die Dehydratisierung von 2-Methyl-1-cyclohexanol an Thoriumoxid untersuchten^[50]. Ein entsprechendes Resultat erhielten wir bei der Kontakteliminierung von HCl aus Menthylchlorid und Neomenthylchlorid an CaCl_2 und anderen Salzkatalysatoren^[51].

Weiterhin bietet sich die Verwendung von Substanzen an, bei denen die Ausgangsposition von H und X relativ zueinander von vornherein festgelegt ist, z. B. von *cis*- und *trans*-Chlorstilben, die beide Tolan ergeben. Untersuchungen mit einer größeren Zahl von Salz- und Oxidkatalysatoren haben ergeben^[40, 52], daß beide Isomere reagieren, das *cis*-Isomer meist leichter als das *trans*-Isomer. Dies darf jedoch nicht ohne weiteres als

eine Bevorzugung der *cis*-Eliminierung gedeutet werden, denn *cis*-Chlorstilben ist sicher erheblich energetischer als *trans*-Chlorstilben (bei *cis*- und *trans*-Stilben beträgt der Unterschied 9.5 kcal/mol^[53]). Darum steht *cis*-Chlorstilben dem aktivierte Komplex energetisch vermutlich näher als *trans*-Chlorstilben, auch wenn die beiden Komplexe nicht identisch sein sollten. Die Ergebnisse zeigen, daß prinzipiell beide Eliminierungsmechanismen möglich sind.

Die beste Methode zur Erkennung von Stereoselektivität und Stereospezifität ist sehr wahrscheinlich die Verwendung von Verbindungen mit asymmetrischem α - und β -C-Atom. Wir haben viel mit 2,3-Dichlorbutan^[54, 55, 55a], daneben auch mit 2,3-Dibrombutan^[56] und 1,2-Dichlor-1,2-diphenyläthan^[57] gearbeitet.

Schema 2 gibt an, was man bei den 2,3-Dichlorbutanen für die einzelnen Mechanismen zu erwarten hat. Den entscheidenden Aufschluß erhält man aus dem Verhältnis von *cis*- zu *trans*-2-Chlor-2-but-en und aus dem Unterschied dieses Verhältnisses, je nachdem, ob man von der *meso*- oder der *DL*-Form des Reaktanten ausgeht.



Schema 2

Im Falle einer konzertierten *cis*-Eliminierung (E2) entsteht aus der *meso*-Form das *trans*-, aus der *DL*-Form das *cis*-Olefin; bei einer konzertierten *trans*-Eliminierung ist es umgekehrt. Liegt jedoch ein E1-Mechanismus vor, so erhält man aus beiden Formen das gleiche Carbonium-Ion und aus diesem logischerweise das gleiche *cis/trans*-Verhältnis der Olefine.

In Tabelle 9 ist eine Reihe von Katalysatoren, nach fallender Stereoselektivität geordnet, zusammengestellt. Als Maß dient die Verschiedenheit des Verhältnisses von *cis*- zu *trans*-2-Chlor-2-but-en, die aus der *meso*- und aus der *DL*-Form erhalten wurden. Die Stereoselektivität nimmt zu mit abnehmender Ladung und zunehmendem Radius des Kations sowie mit zunehmender Basizität des Anions.

Dieses Prinzip ist einleuchtend, wenn man sich die bisher mehrfach erörterte Adsorption [wie in (1), Abschnitt 3.4] und Wechselwirkung zwischen Reaktant und Katalysator vergegenwärtigt. Überwiegt die Wechselwirkung Kation-X, dann wird im ersten Schritt X^\ominus abgetrennt, einem E1-Mechanismus entsprechend. Dies ist an den

meisten Katalysatoren mit höherwertigen Kationen – den aktiveren Katalysatoren – der Fall. Sind die Wechselwirkungen Kation–X und Anion–H (etwa) gleich groß, dann liegt ein E2-Mechanismus vor. Zunehmendes Vermindern der Elektrophilie des Kations und Erhö-

Überraschend ist, daß bei E2 der *trans*-Mechanismus bei der Kontakteliminierung ebenso bevorzugt wird, wie dies von der flüssigen Phase bekannt ist. Die Frage, wie das Proton, das im aktivierten Komplex höchstwahrscheinlich von der Oberfläche des Katalysators wegweist, an

Tabelle 9. Reihenfolge der Stereoselektivität einiger Katalysatoren, angegeben durch das Verhältnis (*cis* + *trans* = 100) von *cis*- zu *trans*-2-Chlor-2-butene, erhalten aus der *meso*- und der *DL*-Form von 2,3-Dichlorbutan (s. dazu Schema 2). Die drei Gruppen von Katalysatoren entsprechen getrennten Arbeiten.

	KBO ₂ ≈	K ₂ CO ₃ >	K ₃ PO ₄ >	K ₂ SO ₄ >	BaCO ₃ >	Ca(BO ₂) ₂ >	Ba ₃ (PO ₄) ₂ >
<i>meso</i>	97/3	92/8	93/7	86/14	87/13	46/54	69/31
DL	9/91	7/93	11/89	11/89	19/81	19/81	25/75
Temp. (°C)	250	250	200	280	250	250	250

CaCl ₂	K ₂ CO ₃ >	Na ₂ CO ₃ >	Li ₂ CO ₃	CaCl ₂ [a] ≈	Ca ₃ (PO ₄) ₂ [a]
<i>meso</i>	17/83	98/2	75/25	10/90	22/78
DL	17/83	35/65[b]	40/60[b]	10/90[b]	17/83
Temp. (°C)	200	330	330	350	23/77
				220	14/86
					220

[a] Reaktant: 2,3-Dibrombutan.

[b] Die *DL*-Form enthielt mehr als 10% der *meso*-Form.

hen der Nucleophilität (Basizität) des Anions verschiebt demzufolge den Mechanismus von E1 nach E2 und vermutlich weiter nach E1cB, was jedoch schwerer zu sein scheint. Im gleichen Sinn sollten Stärkung der C–X-Bindung und Schwächung der C–H-Bindung wirken.

In Abschnitt 5.2 wurde die Eliminierung von Essigsäure aus 1-Butylacetat an BaSO₄ und MgSO₄ erwähnt. Nach Tabelle 9 zu urteilen, sollte die Eliminierung aus 2,3-Dichlorbutan an BaSO₄ einem gemischten Mechanismus folgen, an MgSO₄ einem reinen E1-Mechanismus. Weil die C–O-Bindung stärker ist als die C–Cl-Bindung, verläuft die Eliminierung aus 1-Butylacetat an BaSO₄ praktisch vollständig nach dem E2-Mechanismus, was sich durch Fehlen von 2-Buten bemerkbar macht. Die Olefinverteilung bei der Eliminierung an MgSO₄ deutet dagegen auf einen gemischten Mechanismus. Eine Verstärkung der C–X-Bindung verschiebt den Mechanismus in Richtung E2.

Wieder findet man bei diesen Untersuchungen zur Stereospezifität die Regel, daß aktiver Katalysatoren weniger selektiv sind.

diese gelangt, bleibt vorerst offen. Man muß annehmen, daß das Proton beweglicher ist, als man üblicherweise glaubt (Tunneleffekt?).

Aluminiumoxid zeigt bei der HCl-Eliminierung partielle Stereoselektivität^[55a]. Weitere Oxide wurden nicht geprüft.

Bei der Dehydratisierung offenkettiger Verbindungen wurde der *trans*-Mechanismus in den letzten Jahren ebenfalls bestätigt. Hall^[58] findet ihn mit [3-D]-*DL*-*erythro*- und [3-D]-*DL*-*threo*-2-Butanol an Aluminiumoxid. Zum gleichen Ergebnis kommen Narayanan und Pillai^[45] bei der Dehydratisierung von *threo*-3-Methyl-2-pentanol sowohl an Aluminiumoxid als auch an Thoriumoxid.

5.5. Handelt es sich wirklich um eine β-Eliminierung?

Im allgemeinen wird bei Eliminierungen dieser Art stillschweigend angenommen, daß es sich um β-Eliminierungen handelt, doch sollte dies gelegentlich überprüft werden.

Untersuchungen von Schwab^[59] über die Dehydratisierung von CH₃-CD₂OH an mehreren Katalysatoren ha-

Tabelle 10. Zur Frage einer β-Eliminierung (Deuteriumverlust bei vollständigem Umsatz; PulsTechnik.)

Katalysator	Reaktant	D-Gehalt [a]	Temp. (°C)	Produkt(e)	D-Gehalt [a]	Lit.
CaSO ₄	CH ₃ -CDCl-CH ₃	98	320	Propen	94	[10]
BaSO ₄	CH ₃ -CDCl-CH ₃	98	400	Propen	95	[10]
MgSO ₄	CH ₃ -CDCl-CH ₃	97	220	Propen	97	[36]
CaSO ₄	CH ₃ CDOH-C ₂ H ₅	96	430	1-Buten <i>trans</i> -2- Buten <i>cis</i> -2- Buten	96 88 80	[39]

[a] Angegeben ist, wie viele von 100 Molekülen die der Formel entsprechende Zahl von D-Atomen haben.

Mit zunehmender Temperatur nimmt die Selektivität generell ab, was ebenfalls im Sinne der Regel ist, denn mit der Temperatur wird der Katalysator „aktiver“, der Mechanismus verschiebt sich von E2 in Richtung E1.

ben ergeben, daß zum größten Teil (ca. 80%) der Wasserstoff der Methylgruppe zusammen mit der OH-Gruppe abgespalten wird, daß also die β-Eliminierung zumindest überwiegt. Über ähnliche Untersuchungen an

[2-D]-2-Chlorpropan sowie an [2-D]-2-Butanol unterrichtet Tabelle 10.

Häufig werden um 90% des im Reaktanten vorhandenen Deuteriums in den Produkten wiedergefunden. Bei [2-D]-2-Butanol an CaSO_4 ist der D-Verlust in den drei Butenen verschieden groß^[39]. Die Bildung von 1-Buten müßte somit eine reine β -Eliminierung sein. Bei den 2-Butenen kann zwar eine geringfügige α -Eliminierung nicht ausgeschlossen werden, ebenso denkbar und mit den übrigen Befunden verträglich ist aber, daß der D-Verlust mit der Struktur des intermediären Carboinium-Ions zusammenhängt.

Relativ gering ist der D-Verlust auch bei der HCl-Eliminierung aus $\text{CH}_3\text{-CDCl-CH}_3$ an MgSO_4 , CaSO_4 und BaSO_4 .

Die Ergebnisse berechtigen jedenfalls zu der Annahme, daß es sich zum überwiegenden Teil um eine β -Eliminierung handelt.

6. Die den Mechanismus bestimmenden Faktoren

In den meisten untersuchten Fällen haben wir es mit einem E1- oder E2-Mechanismus zu tun. Der E1cB-Mechanismus konnte bislang nicht mit voller Sicherheit nachgewiesen werden, Hinweise liegen jedoch vor^[60]. Er sollte auftreten bei Systemen mit starker Wechselwirkung Anion-H und schwacher Wechselwirkung Kation-X und/oder hoher Festigkeit der C-X-Bindung und geringer Festigkeit der C-H-Bindung.

Bunnell^[2] hat zusammengestellt, wie bei der Eliminierung in flüssiger Phase eine Veränderung im Reaktionssystem den Mechanismus verändert. Er hat sich dabei allerdings auf die Variationsbreite des konzertierten Mechanismus beschränkt. Wir glauben, daß man die Überlegungen getrost bis in die Bereiche von E1 und E1cB ausweiten darf.

Tabelle 11. Der Einfluß verschiedener Faktoren auf den Mechanismus von Kontakteliminierungen. Erklärungen siehe Text.

Nr.	Faktor	E1	E2	E1cB
1.	α -Arylgruppe	↑	—	—
2.	α -Alkylgruppe	↑	—	—
3.	β -Arylgruppe	—	↑	—
4.	β -Alkylgruppe	↑	—	—
5.	Elektronenanziehender α -Substituent	—	—	→
6.	Elektronenanziehender β -Substituent	—	—	→
7.	Leichter austretende Gruppe X	←	—	—
8.	Erleichterter Austritt des Protons	—	—	•
9.	Höhere Ladung des Kations	—	—	—
10.	Größerer Radius des Kations	—	—	—
11.	Höhere Basizität des Anions	—	—	→
12.	Höhere Abschirmung des Kations durch das Anion	—	—	—
13.	Temperaturerhöhung	↑	—	—

Wir geben in Tabelle 11 das Bunnett'sche Schema in einer für die Kontaktreaktion modifizierten Form wieder. Die Einträge 1–5 sowie 11 bedürfen keinen Kommentars. Die unter 6 aufgeführte Wirkung elektronenanziehender β -Substituenten fehlt in *Bunnett's* Schema. Eine solche Substitution sollte den Austritt von X erschweren, den des Protons erleichtern. Die wenigen experimentellen Befunde, etwa die in Tabelle 4 und 6, sind allerdings nicht eindeutig.

Die Angabe „leichter austretende Gruppe X“ unter 7

soll sich einfach auf die zur heterolytischen Trennung der C-X-Bindung nötige Energie beziehen. Es ist anzunehmen, daß die Energie im Übergangszustand einen entsprechenden Gang aufweist. *Bunnett* hat als weiteren Faktor die induktive Elektronenanziehung der austretenden Gruppe aufgenommen, die den Mechanismus in Richtung E1cB verschiebt. Wir lassen diesen Faktor weg, weil wir glauben, daß es bei der Kontakteliminierung schwer ist, Reaktanten zu vergleichen, die sich lediglich in diesem Punkt unterscheiden, nicht aber gleichzeitig auch in der genannten Trennungsenergie.

Wie schwer der Austritt des Protons ist (s. unter 8), wird ohne Zweifel durch die bereits angegebenen Faktoren bestimmt, doch sind damit sicher nicht alle die zahlreichen Variationen der Molekülstruktur erfaßt, die sich auf die Leichtigkeit des Protonenaustritts auswirken.

Die Angaben unter 9 und 10 gelten nicht notwendigerweise für Übergangsmetalle. Es ist derzeit noch wenig bekannt, wie sich leere d-Orbitale auf die Eliminierungsaktivität auswirken. Außerdem wird die gleiche Abschirmung (Überdeckung) der Kationen durch Anionen vorausgesetzt.

Die Kationen sind häufig kleiner als die Anionen. Solche Kationen sitzen in der Oberfläche etwas tiefer als die Anionen (s. unter 12). Je mehr dies der Fall ist, um so geringer ist die Wirkung des Kations auf den Reaktanten, erstens wegen der größeren Entfernung und zweitens wegen der stärkeren Abschirmung durch die Elektronenwolken der Anionen.

Zu 13. Experimentell wissen wir nur, daß eine Temperaturerhöhung E2 nach E1 verschiebt^[37, 54, 55, 55a]. Wir glauben aber nicht, daß man folgern darf, daß E1cB nach E2 verschoben wird. Der Pfeil ist darum nur von E2 nach E1 gezeichnet. Wir halten es für wahrscheinlich, daß der E2-Mechanismus durch eine Temperaturerhöhung stets in Richtung auf einen der Ionenmechanismen (Carbonium-Ion- oder Carbanion-) verschoben wird, vielleicht je nach seinem Charakter bei der tieferen Temperatur. Wäre dies so, dann hätte man hier ein weiteres Kriterium dafür, ob ein E2-Mechanismus E1- oder E1cB-Charakter hat.

Die hier zitierten eigenen Arbeiten sind unterstützt worden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, der Juan-March-Stiftung (Spanien) und dem Consejo Científico y Humanístico der Universidad Central de Venezuela, denen wir allen zu Dank verpflichtet sind. Die Arbeiten wurden an mehreren Orten ausgeführt: am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München, an der Escuela de Química der Universidad Central de Venezuela, Caracas, und am Centro Experimental der Universidad de Carabobo, Valencia (Venezuela). Eine größere Zahl von Mitarbeitern war daran beteiligt, denen wir ganz besonders danken möchten. Ihre Namen gehen aus den Literaturzitaten hervor. Darüber hinaus seien erwähnt: H. Kober, D. Moronta, L. Picott, A. Schwab und K. Seyffart. In der einen oder anderen Weise haben uns zahlreiche weitere Kollegen geholfen. Eine Zeitlang wurden die Arbeiten in ganz besonderem Maße auch von Dr. Luis B. Tugues unterstützt.

Eingegangen am 19. Mai 1970 [A 808]

- [1] D. V. Banthorpe: Elimination Reactions. Elsevier, Amsterdam 1963.
- [2] J. F. Bennett, Angew. Chem. 74, 731 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 225 (1962).
- [3] A. MacColl: Theoretical Organic Chemistry. Butterworths, London 1959, S. 230; Chemical Rev. 69, 33 (1969).
- [4] E. Cremer u. R. Baldt, Z. Naturforsch. 4a, 337 (1949).
- [5] G.-M. Schwab u. H. Noller, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 58, 762 (1954).
- [6] H. Noller u. H. Wolff, Mitteilungsbl. Chem. Ges. DDR, Sonderheft Katalyse 1959, S. 232; H. Wolff, Dissertation, Universität München 1957.
- [7] G. Simkovich u. C. Wagner, J. Catalysis 1, 521 (1962).
- [8] A. Heinzemann, Dissertation, Universität München 1968.
- [9] H. Noller u. K. Ostermeier, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 60, 926 (1956).
- [10] A. Correa, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1967; A. Correa, M. Hunger u. H. Noller, Z. Naturforsch. 23b, 275 (1968).
- [11] R. J. Kokes, H. Tobin u. P. H. Emmett, J. Amer. Chem. Soc. 77, 5860 (1955); P. Andréu, Hewlett-Packard Technical Paper 42, 10 (1967).
- [12] M. Menzinger u. R. L. Wolfgang, Angew. Chem. 81, 446 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 438 (1969).
- [13] G.-M. Schwab u. A. Karatzas, J. Phys. Coll. Chem. 52, 1053 (1948).
- [14] P. Andréu, M. Rosa-Brusin, C. Sánchez u. H. Noller, Z. Naturforsch. 22b, 809 (1967).
- [15] O. Rodriguez, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1969.
- [16] P. B. Venuto, F. N. Givens, L. A. Hamilton u. P. S. Landis, J. Catalysis 6, 253 (1966).
- [16a] X-Reihe: kristalliner Zeolith, Kanaldurchmesser ca. 10 Å, Si: Al = 1.25:1; Y-Reihe: kristalliner Zeolith, Kanaldurchmesser ca. 10 Å, Si: Al = 1.5–3.0:1.
- [17] P. N. Galitsch et al., Doklady Akad. Nauk SSSR 161, 627 (1965).
- [18] W. S. Scharf et al., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1968, 780.
- [19] P. E. Pickert, J. A. Rabo, E. Dempsey u. V. Schomaker, Proc. 3rd Internat. Congr. Catalysis 1964, North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1965, S. 714; J. A. Rabo, C. L. Angell u. V. Shomaker, 4th Internat. Congr. Catalysis, Moskau 1968, Paper Nr. 54.
- [20] A. Ismayel, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1967.
- [21] G.-M. Schwab, D. M. Young u. H. Noller, Z. phys. Chem. NF 18, 181 (1958).
- [22] K. Hauffe u. F. Sitabkhan, J. Catalysis 8, 340 (1967).
- [23] H. Noller, P. Andréu, E. Schmitz, A. Zahlout u. R. Ballesteros, Z. phys. Chem. NF 49, 299 (1966).
- [24] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen. Springer, Berlin 1951, Bd. 1/2, S. 36; Bd. 1/3, S. 556; A. P. Isra, J. Chem. Phys. 26, 18 (1957); T. L. Cottrell: The Strengths of Chemical Bonds. Butterworths, London 1958, 2. Aufl.
- [25] H. Noller, W. Löw u. P. Andréu, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 68, 663 (1964).
- [26] G. Martín, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1967.
- [27] B. S. Greensfelder, H. H. Voge u. G. M. Good, Ind. Eng. Chem. 41, 2573 (1949).
- [28] H. Dohse, Z. phys. Chem., Bodenstein-Festband 1931, 533.
- [29] P. Andréu, F. J. López, O. Blasini, M. Páez u. H. Noller, Anales Real Soc. EspaÑ. Fis. Quím., Ser. B-Química 65, 899 (1969).
- [30] P. Andréu, R. Ballesteros, S. Villalba, J. F. García u. H. Noller, Anales Real Soc. EspaÑ. Fis. Quím., Ser. B-Química 64, 931 (1969).
- [31] D. H. R. Barton u. K. E. Howlett, J. Chem. Soc. 1949, 165; D. H. R. Barton u. A. J. Head, Trans. Faraday Soc. 46, 114 (1949); D. H. R. Barton u. P. F. Onyon, ibid. 45, 725 (1949).
- [32] V. Gutmann, Chimia 23, 285 (1969); Angew. Chem. 82, 858 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 843 (1970).
- [33] I. Mochida, J. Take, Y. Saito u. Y. Yoneda, J. Org. Chem. 32, 3894 (1967); I. Mochida u. Y. Yoneda, ibid. 33, 2161, 2163 (1968).
- [34] P. Andréu, J. Bellorín, G. Cunto u. H. Noller, Z. Phys. Chem. NF 64, 71 (1969).
- [35] J. Sitte, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1968.
- [36] F. G. Golding, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1968.
- [37] H. Knözinger u. A. Schegkila, Z. phys. Chem. NF 63, 197 (1969); J. Catalysis 17, 252 (1970).
- [38] B. Arenas, M. Hunger, H. Noller u. P. Andréu, Z. phys. Chem. NF 59, 316 (1968).
- [39] P. Bautista, M. Hunger u. H. Noller, Angew. Chem. 80, 150 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 140 (1968).
- [40] P. Andréu, R. Letterer, W. Löw, H. Noller u. E. Schmitz, Proc. 3rd Internat. Congr. Catalysis, North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1965, S. 858.
- [41] P. Andréu, M. Rosa-Brusin, C. Sánchez u. H. Noller, Z. Naturforsch. 22b, 814 (1967).
- [42] H. Noller, G. Kabiersch u. P. Andréu, Z. Naturforsch. 23b, 894 (1968).
- [43] H. Knözinger u. H. Bühl, Z. phys. Chem. NF 63, 119 (1969).
- [43a] H. Pines u. W. O. Haag, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2847 (1961); C. N. Pillai u. H. Pines, ibid. 83, 3274 (1963).
- [43b] J. Martín, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1967.
- [44] A. J. Lundein u. R. V. Hoozer, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2180 (1963).
- [45] K. Narayanan u. C. N. Pillai, Indian J. Chem. 7, 409 (1969).
- [46] H. Noller, M. Rosa-Brusin u. P. Andréu, Angew. Chem. 79, 187 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 170 (1967).
- [47] M. A. Linero, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1969.
- [48] H. Pines u. C. N. Pillai, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3270 (1961).
- [49] E. J. Blanc, Doctor Thesis, Northwestern University of Illinois, Evanston 1967; E. J. Blanc u. H. Pines, J. Org. Chem. 33, 2035 (1968).
- [50] M. Blanchard u. P. Canesson, 2nd Colloque franco-polonaise, Poitiers 1969.
- [51] P. Andréu, E. Bussmann, H. Noller u. S. K. Sim, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. 66, 739 (1962).
- [52] P. Andréu, E. Schmitz u. H. Noller, Angew. Chem. 76, 184 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 135 (1964); Z. phys. Chem. NF 42, 270 (1964).
- [53] G. Rasch, Z. Phys. Chem. 219, 180 (1962); A. Zwierzak u. H. Pines, J. Org. Chem. 27, 4084 (1962).
- [54] O. Neufang, Dissertation, Universität München 1967.
- [55] H. Noller, P. Andréu, E. Schmitz, S. Serain, O. Neufang u. J. Girón, 4th Internat. Congr. Catalysis, Moskau 1968, Paper Nr. 81; J. Girón, Trabajo de Ascenso, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1968.
- [55a] H. Noller, H. Hantsche u. P. Andréu, J. Catalysis 4, 354 (1965); Angew. Chem. 76, 645 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 584 (1964).
- [56] P. Andréu, S. Serain u. H. Noller, Anales Real Soc. EspaÑ. Fis. Quím. 55, 141 (1969).
- [57] P. Andréu, M. Heinisch, E. Schmitz u. H. Noller, Z. Naturforsch. 19b, 649 (1964).
- [58] W. L. Hall, Doctor Thesis, The Pennsylvania State University 1965.
- [59] G.-M. Schwab u. L. Wandinger, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 60, 929 (1959); G.-M. Schwab, O. Jenkner u. W. Leitenberger, ibid. 63, 461 (1959).
- [60] P. Andréu, M. Calzadilla, J. Baumrucker, S. Perozo u. H. Noller, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 71, 69 (1967); P. Andréu, H. Noller, S. Perozo, E. Schmitz u. P. Tovar, 4th Internat. Congr. Catalysis, Moskau 1968, Paper Nr. 82.