

This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 51¹ RANEY-NICKEL ALS REAGENS ZUR HYDRIERENDEN ABSPALTTUNG DES CHALKOGENATOMS AUS SCHWEFEL-, SELEN- UND TELLUR- VERBINDUNGEN

Leopold Horner^a; Gerhard Doms^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,

To cite this Article Horner, Leopold and Doms, Gerhard(1978) 'STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 51¹ RANEY-NICKEL ALS REAGENS ZUR HYDRIERENDEN ABSPALTTUNG DES CHALKOGENATOMS AUS SCHWEFEL-, SELEN- UND TELLUR-VERBINDUNGEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 4: 3, 259 — 265

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808069834

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069834>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 51¹

RANEY-NICKEL ALS REAGENS ZUR HYDRIERENDEN ABSPALTUNG DES CHALKOGENATOMS AUS SCHWEFEL-, SELEN- UND TELLUR-VERBINDUNGEN

LEOPOLD HORNER und GERHARD DOMS²

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Received October 12, 1977)

Thioäther, Sulfoxide, Sulfone, organische Selenide und Telluride ($R - Y - R'$; $R, R' = \text{Alkyl, Aryl}$, $Y = \text{S, SO, SO}_2, \text{Se, Te}$) werden an der Grenzfläche von Raney-Nickel hydrogenolysiert. Als Spaltprodukte entstehen die Verbindungen RH und $\text{R}'\text{H}$ sowie eine Grenzflächenverbindung (Raney-Nickel-Y) ($Y = \text{S, Se, Te; S auch aus Sulfoxiden und Sulfonen}$). Letztere entbinden ebenfalls mit Mineralsäuren YH_2 .

Die Größe und "Struktur" der Oberfläche des Raney-Nickels entscheidet über die Hydrogenolysekapazität. Bei einer technischen Raney-Nickel-Probe liegt bei Diphenylsulfid die Sättigungsausbeute an Benzol bei 1,1 mmol/g Raney-Nickel. Die Sättigungs Kapazität hängt ab von der Struktur von R bzw. R' und dem Heteroatom Y . (Auch Benzylether können – wenn auch langsamer als Thioether – zu Toluol aufgespalten werden). Auf Grund bekannter Daten werden Vorstellungen entwickelt, die ein Bild über den topochemischen Verlauf der Hydrogenolyse von $R - Y - R'$ vermitteln sollen.

Vergiftetes Raney-Nickel ist im Gegensatz zum aktivierte Raney-Nickel nicht mehr oder nur stark vermindert zur Isomerisierung, Disproportionierung und zum H-D-Austausch befähigt. Bei diesen Prozessen spielt offenbar der im Nickel strukturgebundene Wasserstoff eine wichtige Rolle.

Some thioethers, sulphoxides, sulphones, organoselenium and tellurium compounds ($R - Y - R'$; $R, R' = \text{Alkyl, Aryl}$, $Y = \text{S, SO, SO}_2, \text{Se, Te}$) have been reductively cleaved on the surface of Raney-nickel. The products comprise RH and $\text{R}'\text{H}$, and a surface bound material (Raney-nickel-Y) ($Y = \text{S}$, also from sulphoxides and sulphones, Se, Te . The latter may be released as YH_2 on treatment with mineral acids).

The area and "structure" of the surface determines the hydrogenolysis capacity of the catalyst. For technical quality Raney-nickel, the limiting yield of benzene from diphenylsulphide is 1.1 mmol/g. The limiting yield is dependent on the structure of R and R' and also the nature of Y . (Benzyl ethers may also be reduced to toluene, if somewhat slower than the corresponding thioether).

Proposal for the processes possibly involved at the surface during hydrogenolysis of $R - Y - R'$ are put forward in the basis of consideration of the available experimental data.

Poisoned Raney-nickel (in contrast to the activated catalyst) is practically inactive as agent for isomerization, disproportionation, or H-D exchange, and hence surface bound hydrogen clearly plays an important role in these processes.

1962 haben wir über die "strukturelle Abhängigkeit der Giftwirkung organischer Substanzen auf Raney-Nickel als Hydrierkatalysator" berichtet.³ Für Verbindungen mit den Schlüsselatomen P, S, As, Se und N konnte gezeigt werden, daß die Maxted'schen Regeln gültig sind, d.h. daß die in den Giften vorhandenen einsamen Elektronenpaare für die Fixierung an der Katalysatoroberfläche verantwortlich sind.⁴ Blockiert man die einsamen Elektronenpaare durch Verknüpfung z.B. mit Sauerstoff, dann verschwindet die Giftwirkung. Dies bedeutet: Thioäther sind starke Gifte, Sulfone sind ungiftig; tert. Phosphine sind starke Kontaktgifte, die entsprechenden Phosphinoxide sind ungiftig.

Maxted hat seine Regeln am Beispiel von Platin- und Palladium-Katalysatoren abgeleitet; die Maxted'schen Regeln gelten aber auch für Nickel in seinen verschiedenen Anwendungsformen, wie wir z.B. für Raney-Nickel wiederholt gezeigt haben.³ So wird am aktivierte Raney-Nickel⁵ nach Einwirkung von tert. Phosphinen⁶ und Thioäthern besonders stark die Disproportionierung von Cyclohexen zu Benzol und Cyclohexan, etwas weniger stark die Isomerisierung von Olefinen und der H-D-Austausch am Beispiel des Toluols beeinflußt. Auch die Hydrierung von Olefinen wird langsamer, sie wird jedoch bei Zusatz mäßiger Mengen an Gift nicht vollständig unterdrückt.

Beim Studium der Vergiftung von aktiviertem Raney-Nickel mit Triphenylphosphin haben wir gefunden, daß Triphenylphosphin und andere dreibindige Phosphorverbindungen am Kontakt bis zu einer Grenzkonzentration quantitativ zu Benzol und einem Raney-Nickel-Oberflächen-Phosphid abgebaut werden.⁶ Es wird hierbei an der Raney-Nickel-Oberfläche ein Sättigungszustand erreicht, bei dem die abgespaltene Benzolmenge unabhängig von der Menge an zugesetztem Triphenylphosphin aber eine Funktion der Menge, bzw. der Oberflächengröße des Raney-Nickels ist. Die Herkunft und Art des zur Spaltung der C—P-Bindung notwendigen Wasserstoffs ist auch heute noch unbekannt. Nur soviel steht fest, daß der aus der Gasphase angebotene Wasserstoff nicht in die P—C-Spaltung eingeht. Über analoge Beobachtungen und Untersuchungen an Schwefelverbindungen wird nachstehend berichtet.

DESULFURIERUNG MIT RANEY-NICKEL

Die Desulfurierung mit Raney-Nickel nimmt heute im Methodenschatz der präparativen organischen Chemie einen wichtigen Platz ein. Erste Beobachtungen verdankt man Bougoult, Cattelain und Chabrier.⁷ Die Methode wurde dann besonders durch die Arbeitskreise um du Vigneaud, Mozingo und Folkers ausgebaut⁸ und am Beispiel der Strukturaufklärung des Biotins weiter entwickelt.⁹ Heute liegt ein umfangreiches Beobachtungsmaterial vor, das in einer Reihe von Übersichtsartikeln zusammenfassend dargestellt worden ist.¹⁰ Bei der Desulfurierung und Dephosporierung wirkt das Raney-Nickel allerdings nicht als Katalysator; es muß vielmehr mit einem 10 bis 15-fachen Gewichtsüberschuß bezogen auf das Substrat eingesetzt werden.

Aus einem Thioäther $R-S-R'$ können in Abhängigkeit vom "Wasserstoffgehalt" des Raney-Nickels RH und $R'H$, bei wasserstoffarmem Kontakt aber die Kombinationsprodukte RR , RR' und $R'R'$ entstehen. Weitere Informationen über den Reaktionsmechanismus vermitteln optisch aktive Verbindungen mit Schwefel am Asymmetriezentrum,¹¹ wobei in der Regel eine völlige Racemisierung beobachtet wird. Formal lassen sich alle Reaktionsprodukte durch die Annahme eines radikalischen Mechanismus erklären.¹² Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß alle Reaktionspartner und damit auch die Zwischenprodukte während der Reaktion chemisorbiert sind und sich daher von Teilchen ähnlichen Bindungszustandes in homogener Lösung oder im Lösungsmittelkäfig unterscheiden werden. Es wird die Aufgabe weiterer Untersuchungen sein, den Einfluß der Chemisorption auf das unterschiedlich chemische Verhalten dieser Teilchen zu studieren.

DESULFONIERUNG

Wenn auch die Sulfone im Gegensatz zu den Thioäthern und Sulfoxiden im Sinne von Maxted keine Kontaktgifte sind, so können dennoch Sulfone an Raney-Nickel – wenn auch im Vergleich zu den entsprechenden Thioäthern erschwert – hydriert gespalten werden. So entsteht aus Dibenzylsulfon Toluol – in Ethanol 14 mal schneller als in Benzol.^{11b} Über die Stereoselektivität dieser Hydrogenolyse liegt ein heterogenes und in sich widersprüchliches Material vor, das vorläufig noch keine verbindliche Regeln erkennen läßt.^{11a, 11c, 12, 13}

DIE DESULFURIERUNG AN RANEY-NICKEL MENGEN-UND ZEITABHÄNGIGKEIT

Bekanntlich wird Raney-Nickel bei der präparativen Desulfurierung in einem 10- bis 15-fachen gewichtsmäßigen Überschuß bezogen auf das zu desulfurierende Substrat eingesetzt.

Verwendet man jedoch nur eine begrenzte Menge Raney-Nickel, so strebt der Desulfurierungsgrad einem Grenzwert zu, der durch die Menge an Raney-Nickel bestimmt wird. Gleches gilt auch für die Dephosporierung z.B. von Triphenylphosphin⁶ (Abb. 1)

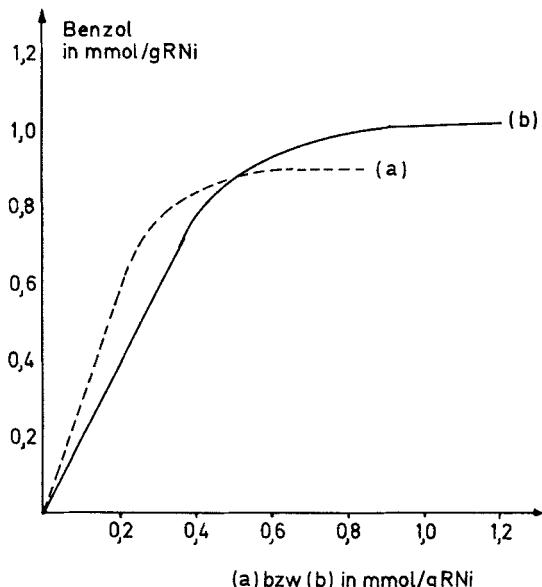


ABBILDUNG 1 Benzolbildung aus Triphenylphosphin (a) und aus Diphenylsulfid (b) in 10 ml Cyclohexan mit 1 g aktiviertem Raney-Nickel unter N_2 bei Zimmertemperatur.

Abbildung 1 zeigt, daß durch 1 g Raney-Nickel sowohl aus Triphenylphosphin als auch aus Diphenylsulfid etwa die gleiche Menge an Benzol freigesetzt wird.

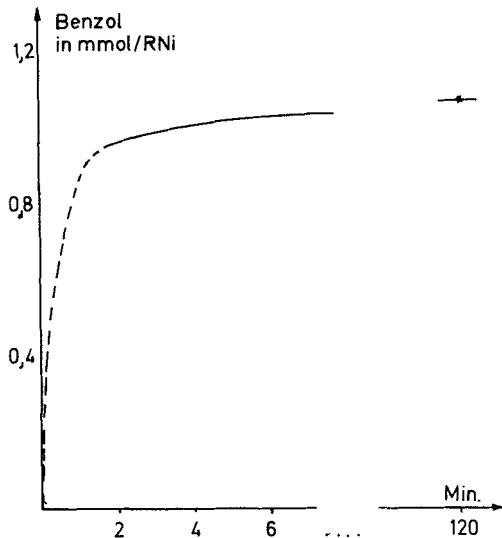


ABBILDUNG 2 Zeitlicher Verlauf der Desulfurierung von 1,1 mmol Diphenylsulfid mit 1 g Raney-Nickel in 10 ml Cyclohexan unter N_2 bei Zimmertemperatur.

Abbildung 2 demonstriert, daß der Desulfurierungsvorgang von Diphenylsulfid bei Zimmertemperatur innerhalb weniger als 10 Min. zum Abschluß gekommen ist.

Erwartungsgemäß findet man, daß bei einem Substratangebot, das unterhalb der Sättigungsmenge liegt, die gesamte angebotene Substratmenge hydrierend gespalten wird. Darüber hinaus findet man bei gemischt substituierten Substraten (z.B. Diphenylanisylphosphin und Phenyl-dianisylphosphin) die Spaltprodukte Benzol und Anisol in den stöchiometrischen Mengen, wie sie in den Ausgangssubstraten vorhanden sind.⁶ Phosphor und Schwefel sind in einer vorläufig noch unbekannten Weise an die Grenzfläche von Raney-Nickel gebunden. Sie können durch Zugabe von Mineralsäure als PH_3 bzw. H_2S quantitativ ausgetrieben werden. Der zur Absättigung der organischen Reste nötige Wasserstoff stammt aus dem Raney-Nickel. Entzieht man dem Raney-Nickel schonend den aus der Herstellung stammenden Wasserstoff etwa durch Schütteln von Raney-Nickel mit Hexen-1 oder Styrol unter N_2 , so nimmt die Menge an gespaltenem Substrat deutlich ab. (Tabelle 1) Wir haben uns davon überzeugt, daß die an die Grenzfläche des Raney-Nickels gebundene Menge an Schwefel der Sättigungsausbeute an Benzol äquivalent

TABELLE 1

Entfernung des kontaktgebundenen Wasserstoffs durch eintägiges Schütteln einer Suspension von 1 g Raney-Nickel mit unterschiedlich großen Mengen an Styrol in 10 ml Cyclohexan und dessen Einfluß auf die anschließende Desulfurierung.

	Eingesetztes Styrol (mmol/g RaNi)	gebildetes Ethylbenzol (mmol/g RaNi)	Unverbrauchtes Styrol (mmol/g RaNi)	Ausbeute Benzol (mmol/g RaNi)
1	0,52	0,51 (1,02)	—	0,55
2	0,87	0,85 (1,70)	—	0,12
3	1,75	1,19 (2,38)	0,57	0,01

ist. Die Spaltungskapazität des Raney-Nickels ist davon unabhängig, ob man die Spaltung unter N_2 , H_2 und Luft oder bei 20° oder 40° durchführt. Sie beträgt bei der Desulfurierung von Diphenylsulfid nach üblicher Aktivierung unter N_2 : 1,1, unter H_2 : 1,0 mmol Benzol/g Raney-Nickel. Röhrt man die Suspension des Raney-Nickels in Cyclohexan zwei Tage unter Luft, so ist die Sättigungsausbeute noch 0,9 mmol Benzol/g Raney-Nickel. Saugt man jedoch durch den Kontakt 3 Stdn. lang Luft hindurch, wobei sich der Kontakt deutlich erwärmt, und suspendiert ihn erneut in Cyclohexan und läßt unter N_2 Diphenylsulfid auf ihn einwirken, so beträgt die Sättigungsausbeute nur noch 0,3 mmol Benzol/g Raney-Nickel.

Aus diesem Ergebnis kann man ableiten:

- a) die Spaltungskapazität ist eine Funktion des in Raney-Nickel gebundenen Wasserstoffs und liegt bei ca. 1,1 mmol H/g Raney-Nickel
- b) der im Raney-Nickel gebundene Wasserstoff kann nicht durch Wasserstoff H_2 aus der Gasphase ergänzt werden
- c) ca. 60% dieses kontaktgebundenen Wasserstoffs können durch den Sauerstoff der Luft entfernt werden.

Daß dieser kontaktgebundene Wasserstoff auch auf Styrol übertragen werden kann und dann der Spaltung der C-S-Bindung fehlt, geht aus Tabelle 1 hervor.

Diese Versuche zeigen, daß im eingesetzten RaNi ca. 2,4 mol/g RaNi gebunden sind (Versuch 3), daß hiervon aber nur 1,1 mmol/g RaNi für die Spaltung der C-S-Bindung bereit gestellt wird. In Versuch 1 wird etwa die Hälfte des zur C-S-Bindungsspaltung befähigten Wasserstoffs auf Styrol übertragen; im Versuch 2 sind es bereits 80 bis 90%; Aus diesen Ergebnissen kann in Übereinstimmung mit Bonner¹⁴ der Schluß gezogen werden, daß a) der hydrogenolytisch wirksame Wasserstoff aus dem RaNi und nicht aus dem Lösungsmittel (z.B. Ethanol) stammt und daß b) im Raney-Nickel mindestens zwei Sorten von Wasserstoff

vorhanden sind, wobei beide Arten auf Styrol übertragen werden können. Aber nur ca. 40 bis 50% dieses Wasserstoffs sind zur Hydrogenolyse einer C–S-Bindung befähigt.

Die Sonderstellung des Raney-Nickels als Desulfurierungskontakt geht aus folgenden Versuchen hervor: Nickelpulver (dargestellt aus Nickelcarbonyl) entschweift Diphenylsulfid weder in einer Wasserstoffatmosphäre noch nach Anlösen des Nickelpulvers mit Mineralsäuren. Auch ein mechanisches Gemisch aus Nickel- und Aluminiumpulver (1 : 1), das nach der üblichen Vorschrift für Raney-Nickel mit Natronlauge ausgelaugt, wurde, ergab keinen wirksamen Desulfurierungskontakt.

UNTERSUCHUNG DER SÄTTIGUNGSKAPAZITÄT DER ENTSCHWEFELUNG IN ABHÄNGIGKEIT VON DER SPEZ. OBERFLÄCHE DES RANEY-NICKELS

Die spez. Oberfläche unterschiedlicher Raney-Nickel-Sorten haben wir nach der BET-Methode bestimmt (Durchführung und Auswertung der Messung siehe experimenteller Teil) und hierzu die Flächenbeanspruchung der an die Grenzfläche des Raney-Nickels gebundene Menge an Schwefelatomen in Beziehung gesetzt.

An einer experimentell bestimmten spez. Oberfläche eines technischen Kontaktes von $68,8 \pm 1,5 \text{ m}^2/\text{g}$ werden im Mittel 1,06 mmol Benzol freigesetzt, d.h. $0,53 \text{ mmol Sulfidionen} = 3,19 \cdot 10^{20}$ Sulfidionen an die Grenzfläche gebunden. Bei einem Radius von $1,84 \text{ \AA}$ nimmt ein Sulfidion eine Fläche von $10,8 \text{ \AA}^2$ ein. Auf $3,19 \cdot 10^{20}$ Sulfidionen umgerechnet ergibt sich eine Flächenbeanspruchung von $33,8 \text{ m}^2$. Dies bedeutet, daß etwa die Hälfte der nach BET ermittelten Oberfläche durch Sulfidionen bedeckt ist.

Die nachfolgende Überlegung hat die Feststellung zum Ziele, von wieviel Nickelatomen in der Grenzfläche des Raney-Nickels ein Sulfidion gebunden wird.

Nimmt man an, daß auch im Raney-Nickel das flächenzentrierte Gitter – wenn auch im Aufbau gestört – überwiegt,¹⁶ so kann man als Näherung mit der idealen Oberfläche einer dichtesten Kugelpackung rechnen. Bei metallischem Nickel wird als häufigste Kristallfläche die Würfelfläche (100) und an zweiter Stelle die Oktaederfläche (111) gefunden.¹⁷ Für diese beiden Flächen wurde unter Verwendung eines Radius von $1,24 \text{ \AA}$ für das Nickelatom und unter Berücksichtigung der bei der Kugelpackung zwischen den Atomen verbleibenden Zwischenräume der Flächenbedarf eines Nickelatoms in der Oberfläche berechnet: $f_{\text{Ni}}^{(100)} = 6,15 \text{ \AA}^2$, $f_{\text{Ni}}^{(111)} = 5,33 \text{ \AA}^2$.

Aus der Gesamtoberfläche und diesem Flächenbedarf für die Nickelatome erhält man die Zahl der Nickelatome in der Oberfläche zu $n_{\text{Ni}}^{(100)} = 11,19 \cdot 10^{20}$ und $n_{\text{Ni}}^{(111)} = 12,91 \cdot 10^{20}$.

Hieraus errechnet sich etwa das Vierfache der auf der Nickeloberfläche fixierten Sulfidionen. Dies bedeutet, daß im Mittel auf vier Nickelatome in der Raney-Nickel-Oberfläche ein Sulfidion gebunden ist. Hierbei errechnet sich aus den Ionenradien für die sich nicht berührenden

Nickelatome mit dem Sulfidion ($\text{Ni}-\text{S}-\text{Ni}$) ein Winkel von 101° für die (100)-Fläche und von 102° für die (111)-Fläche. Diese Werte sind thermodynamisch insofern vernünftig, als z.B. für H_2S ein Wert von $93,3^\circ$ und Dimethylsulfid ein Winkel von 105° angegeben wird.¹⁸

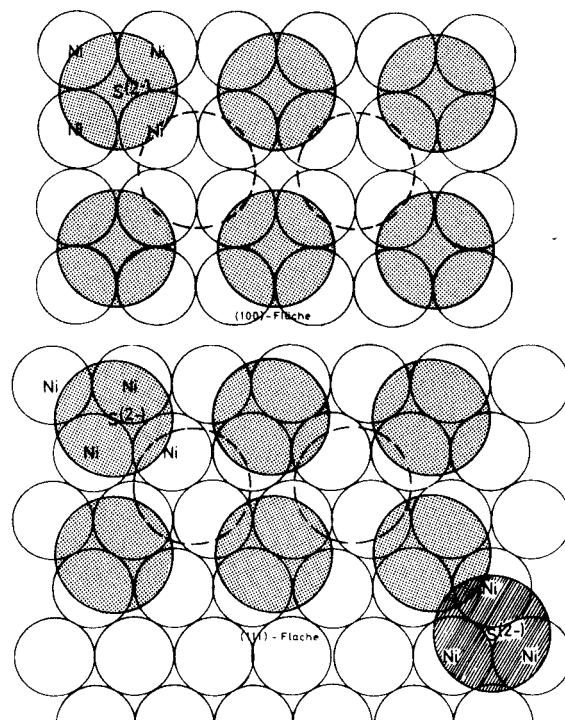


ABBILDUNG 3 Darstellung der möglichen geometrischen Verteilung von 1 Schwefel und 4 Nickel für die (100)-Fläche (oben) und die (111)-Fläche (unten) eines idealen Nickelkristalls.

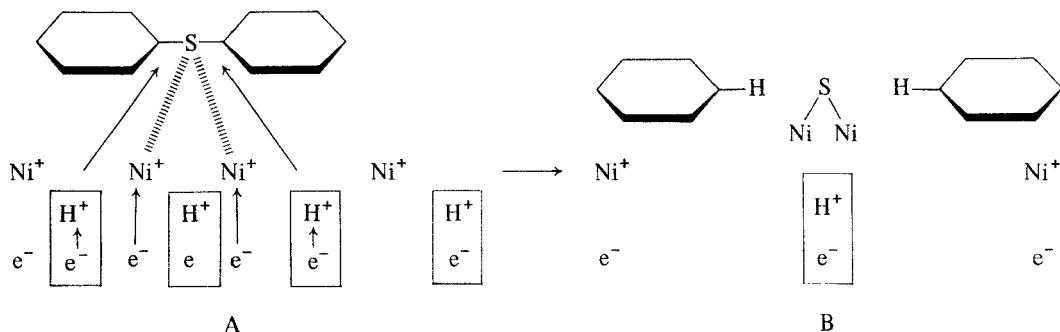
In Abbildung 3 wurde ein hypothetisches Bild entworfen, wie die Sulfidionen mit jeweils vier Nickel in der Nickeloberfläche einerseits auf der Würfeloberfläche (100) und andererseits auf der Oktaederoberfläche (111)

gebunden sein könnten. Für die 100-Fläche erhält man eine regelmäßige Anordnung für das Verhältnis Ni: $S^{2-} = 4 : 1$. Für die 111-Fläche ergibt sich bei einem mittleren Verhältnis Ni: $S^{2-} = 3 : 1$ eine energetisch ungünstigere Lage des Sulfidions relativ zu den Ni-Atomen.

Das Bild der Fixierung der Sulfidionen in der Nickel-

möglich, wenn einzelne Nickelatome einigermaßen gleichverteilt aus den nicht metallischen Bereichen herausragen würden. Gegen diese Vorstellungen spricht jedoch eine Reihe von Argumenten, auf die an dieser Stelle nicht eingegangen werden soll.

Als erste Orientierung und als Hypothese sei der folgende Mechanismus zur Diskussion gestellt:



oberfläche kann noch verfeinert werden, wenn man bedenkt, daß die Sulfidionen nicht rein elektrostatisch sondern kovalent gebunden sind. Es müssen daher noch die Kovalenzanteile berücksichtigt werden, die sich aus der Differenz der Elektronegativitäten von Pauling ($S = 2,5$; Ni = 1,8) ergeben. Die Differenz von 0,7, die einem ionischen Anteil von 12% entspricht, besagt, daß die Ni-S-Bindung überwiegend covalent und nur wenig polarisiert ist. Der Kovalenzradius von Schwefel ist kleiner als der Ionenradius und wird zu 1,02 Å angegeben.^{18,19} Für die Flächenbedeckung ist aber der van der Waals-Radius des Sulfidions ausschlaggebend und dieser beträgt ca. 1,9 Å²⁰ und entspricht damit etwa dem Ionenradius. Wenn man annimmt, daß die den Schwefel bindenden Nickelatome den Metallverband nicht verlassen, so können diese höchstens eine Valenz zur Schwefelbindung zur Verfügung stellen. Zur Bindung eines Schwefelatoms sind dann mindestens zwei Nickelatome in der Oberfläche nötig.

Diesen Überlegungen, die eine insgesamt metallische Oberfläche voraussetzen, steht die Deutung von CO-Adsorptionsversuchen von Kokes und Emmett²¹ entgegen, die aus der Differenz zwischen der BET-Oberfläche und CO-Adsorptionswerten bei Zimmertemperatur schließen, daß die Raney-Nickel-Oberfläche nur 20% metallisch und zu 80% nicht metallisch sei; d.h. aus Aluminiumoxid bestehen solle. Die Richtigkeit dieser Vorstellung vorausgesetzt würde sich das Nickel-Schwefel-Verhältnis bei besetzter Raney-Nickel-Oberfläche dem Werte 1 : 1 nähern. Dies wäre topochemisch nur dann

Im Raney-Nickel soll sich der Wasserstoff strukturgebunden in einem legierungsartigen Zustand befinden. Thioether und Phosphine treten mit Raney-Nickel zunächst in eine assoziative Wechselwirkung, die durch den Strukturausschnitt A symbolisiert werden soll. Der Zustand A stabilisiert sich in der Weise, daß die Bindung zwischen Kohlenstoff und Heteroatom hydrolysiert wird und das Heteroatom eine stabile Bindung mit geeignet stehenden Nickelatomen eingeht (Zustand B). Sowohl im Zustand A als auch B ist der legierungsartig gebundene Wasserstoff nicht ortsgebunden; er wandert im Kristallgitter an die Stellen, an denen er durch Bindungsspaltung verbraucht wird.

Mit diesem groben Bilde steht in Übereinstimmung, daß nach Absättigung der Oberfläche des Raney-Nickels mit Schwefel bzw. Phosphor die Fähigkeit zur Disproportionierung, Isomerisierung von Olefinen und der H-D-Austausch erloschen bzw. stark reduziert ist.²² Dagegen überträgt mit Schwefel bzw. Phosphor bedektes Raney-Nickel noch Wasserstoff auf Olefine, nicht jedoch mehr auf Benzol. Die Abnahme der Hydriergeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Menge an zugesetztem Diphenylsulfid zeigt Abbildung 4.

Der Verlauf der Vergiftungskurve läßt den Schluß zu, daß bei Verdoppelung der Giftmenge die Lücken zwischen den grenzflächengebundenen Sulfidionen besetzt werden, ohne daß dieses zu Schwefel und Benzol abgebaut werden kann. Die Zweiten und folgenden multiplen Anteile an Diphenylsulfid sind demnach schwächer gebunden.

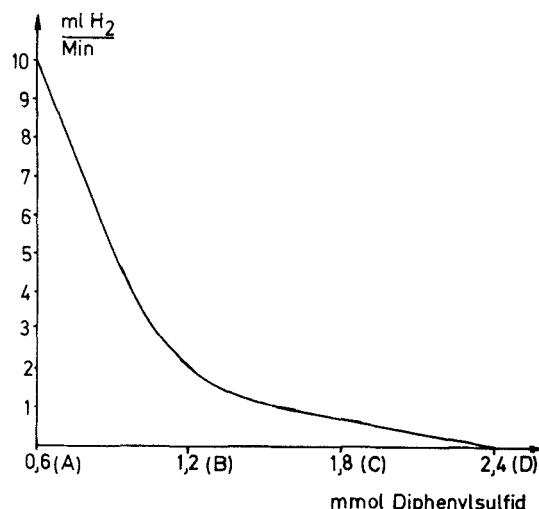


ABBILDUNG 4 Abhängigkeit der Hydriergeschwindigkeit von Cyclohexen von der Menge an Diphenylsulfid. Raney-Nickel wurde zunächst mit 0,6 mmol Diphenylsulfid behandelt (A) und zu diesem vergifteten Kontakt jeweils vor der Hydrierung 0,6 (B), 1,2 (C) und 1,8 (D) mmol Diphenylsulfid zugesetzt und die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme gemessen.

HYDRIERENDE ABSPALTUNG ORGANISCHER RESTE VON DERIVATEN DER ELEMENTE DER 6. GRUPPE DES PERIODENSYSTEMS

In unsere Untersuchungen haben wir außer Schwefelverbindungen auch Derivate des Selens und Tellurs, des Sauerstoffs und einige Sulfone mit einbezogen. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

Die Tabelle zeigt:

- 1) paraständige Substituenten im Diphenylsulfid verändern die Sättigungsausbeute am Raney-Nickel nicht.
- 2) Die Benzylgruppe kann vom Heteroatom leichter hydrogenolytisch entfernt werden als die Phenylgruppe. Die relative Sättigungsmenge liegt durchweg höher als bei den entsprechenden Phenylderivaten.
- 3) Hieraus geht hervor, daß die Sättigungsausbeute und damit die Belegungsdichte der Grenzfläche des Raney-Nickels mit Hereroatomen auch von der Struktur des Substrates abhängt. Hieraus kann der Schluß gezogen werden, daß die Substrate, deren relative Sättigungsmenge deutlich über 100 liegt auch in solche Bezirke des Raney-Nickels (Poren) eindringen können, die dem Diphenylsulfid nicht mehr zugänglich sind.
- 4) Vergleicht man die Sättigungsausbeute von Diphenylsulfid, Diphenylsulfoxid und Diphenylsulfon, so

TABELLE 2

Sättigungsausbeuten für die Hydrogenolyse von Thioäthern und verwandten Verbindungen mit Raney-Nickel: R—Y—R' RH + R'Y (Y=S, Se, Te, SO, SO₂) sowie Angabe der relativen Sättigungsmenge bei den fünf Raney-Nickelschichten, wobei diejenige des Diphenylsulfids jeweils = 100 gesetzt wird.

Substrat	RH	Sättigungsausb. an RH (mmol/g RNi)	Rel. Sätti- gungsmenge
Diphenylsulfid	Benzol	1,37	100
Di-p-tolylsulfid ²³	Toluol	1,48	108
Dianisylsulfid ²³	Anisol	1,35	98
Diphenylsulfid	Benzol	1,04	100
Diphenyldisulfid	Benzol ^a	0,52	50
Thiophenol	Benzol ^b	0,54	52
Schwefelwasserstoff	Wasserstoff ^c	nicht bestimmt	
Diphenylsulfid	Benzol	1,19	100
Dibenzylsulfid	Toluol	1,50	126
Dibenzylselenid ²⁴	Toluol	1,66	119
Diphenylsulfid	Benzol	1,09	100
Diphenylselenid ²⁴	Benzol	1,14	105
Diphenyltellurid ²⁴	Benzol	1,30	119
Diphenylsulfid	Benzol	1,14	100
Diphenylsulfoxid	Benzol	0,69	61
Diphenylsulfon	Benzol	0,52	46
Diphenylsulfid	Benzol	1,06	100
Diphenylether	Benzol	Spur	1-5
Phenol	Benzol	Spur	ca. 5
Phenylbenzylether	Toluol ^d	1,10	104

^a Am Anfang wird Wasserstoff entwickelt, und der Geruch von Thiophenol tritt auf.

^b Daneben entwickelt das Mercaptan mit dem Raney-Nickel 12,5 ml Wasserstoff/g RNi.

^c Die Menge konnte nicht bestimmt werden.

^d Die Spaltung der Sauerstoffether mit Raney-Nickel ist viel langsamer als die der Thioether; aus Phenylbenzylether entstanden nach einem Tag erst 0,7 mmol Toluol/h RNi, die angegebene Sättigungsmenge erst nach vier Tagen. Benzol wurde nicht gefunden.

ergibt sich in der Reihenfolge der Aufzählung ein Verhältnis von 1 : 0,66 : 0,5 Hierbei wird bei allen drei Fällen der Schwefel als Sulfid an die Grenzfläche des Raney-Nickels gebunden, wie die Entbindung von H₂S durch Mineralsäure zeigt. Sulfoxide und Sulfone werden demnach an Raney-Nickel bis zum Sulfidion abgebaut! Über die Reihenfolge der einzelnen Reaktionsschritte, die vom Sulfon zum Sulfidion führen, ist z.Z. nichts bekannt.

5) Die im Vergleich zum Diphenylsulfid größeren Sättigungswerte beim Diphenylselenid und Diphenyltellurid zeigen, daß offenbar auch die Bindungsenergien C—X (X=S, Se, Te) von Bedeutung sind. Je schwächer

die C—X-Bindung ist, umso höher liegt die Sättigungs-ausbeute. Die gleiche Aussage gilt auch für die Benzyl-X-Bindung. Es ist aber auch möglich, daß z.B. beim Tellur nicht Te^{2-} -ionen sondern Te_2^{2-} -Ionen an die Grenzfläche des Raney-Nickels gebunden werden. Unter diesen Bedingungen würde sich für die Belegungsdichte von Tellur der Faktor zwei ergeben.

EXPERIMENTELLER TEIL

Vorbehandlung des Raney-Nickels

Das verwendete Raney-Nickel wurde von der Fa. Degussa zur Verfügung gestellt. Es wurde aus einer Legierung 50% Nickel, 50% Aluminium bereitet und unter Wasser geliefert. Vor Verwendung in wasserfreien Medien wurde es nach einer im Arbeitskreis entwickelten Methode getrocknet.

Messung der Oberfläche

Die Oberflächen der einzelnen Raney-Nickel-Sorten wurden mit dem AREAmeter nach Haul und Dümbgen der Fa. Ströhlein u. Co. bestimmt.²⁵ Die Arbeitsweise des Gerätes basiert auf dem Verfahren der Tieftemperatur-Stickstoff-adsorption.

DANK:

Herrn Prof. Dr. P. Pickhart sei für die Bereitstellung von Raney-Nickel gedankt. Der Hoechst AG, der BASF AG, der Bayer AG und der Degussa danken wir für Chemikalienspenden.

LITERATUR UND BEMERKUNGEN

1. 50. Mitteil: L. Horner und W. Brich, *Liebigs Ann. Chem.* z.Z. im Druck.
2. Auszug aus der Dissertation G. Doms, Univers. Mainz, (1970).
3. L. Horner, H. Reuter und E. Herrmann, *Liebigs Ann. Chem.* **660**, 1 (1962).
4. E. B. Maxted, *Advances in Catalysis and Related Subjects*, Band 3 (Academic Press, New York, 1951) S. 129, Vgl. auch G. C. Bond, *Catalysis by Metals* (Academic Press, London and New York, 1962), S. 99.
5. L. Horner, D. Mayer, B. Michael und H. Hoenders, *Liebigs Ann. Chem.* **679**, 1 (1964); L. Horner und D. Mayer, *Liebigs Ann. Chem.* **680**, 1 (1964); L. Horner und D. Mayer, *Liebigs Ann. Chem.* **670**, 11 (1964).
6. L. Horner und W. Heupt, *Phosphorus*, **5**, 139 (1975).
7. J. Bougault, E. Cattelain und P. Chabrier, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **208**, 657 (1939) und *Bull. Soc. Chim. France* (5) **7**, 781 (1940).
8. V. du Vigneaud, D. Melville, K. Folkers, D. Wolf, R. Mozingo und S. Harris, *J. Biol. Chemistry*, **146**, 475 (1942); S. Harris, R. Mozingo, A. Wolf, E. Wilson, H. Arth und K. Folkers, *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 1880 (1944); S. Harris, R. Mozingo, A. Wolf, E. Wilson und K. Folkers, *J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 2102 (1945).
9. R. Mozingo, D. E. Wolf, S. A. Harris und K. Folkers, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 1013 (1943).
10. G. R. Pettit und E. E. van Tamelen, *Org. Reactions*, **12**, 356 (1962); H. Hauptmann und W. F. Walter, *Chem. Reviews* **62**, 347 (1962); W. A. Bonner und R. A. Grimm, Mechanismus of Raney-Nickel Desulfuration, in *The Chemistry of Organic Sulfur Compounds*, Band 2 (Pergamon Press, Oxford, 1966) S. 35.
11. (a) W. A. Bonner, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1034 (1952); (b) R. A. Grimm, Ph.D. Dissertation, Stanford University 1962; (c) S. Mitsui und S. Imaizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **34**, 774 (1961).
12. E. E. van Tamelen und E. A. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 2160 (1959).
13. W. A. Bonner, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1034 (1952); S. Imaizumi, *J. Chem. Soc. Japan* **81**, 633 (1960), zit. nach C.A. **56**, 402g (1962); E. A. Weitkamp, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 3434 (1959).
14. W. A. Bonner, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1633 (1952).
15. P. H. Emmett, *Catalysis Band 1, Fundamental Principles*, Part 1 (Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954) Kapitel 2, S. 57; V. Zapletal, J. Soukup, V. Ruzicka und K. Kolomazník, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **33**, 2436 (1968).
16. *Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie*; Nickel, System- Nr. 57, 8. Aufl., Teil A II (Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1967) S. 125; B. M. Bogosłowski und S. S. Kasakowa; 10c. cit., Kap. 2.5.
17. G. W. Ranglen, *Acta chem. Scand.* **9**, 666 (1955).
18. *CRC-Handbook of Chemistry and Physics*, 47. Aufl. herausg. von R. C. Weast et al. (The Chemical Rubber Publishing Comp., Cleveland/Ohio, 1966).
19. D'Ans-Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, herausg. von Ellen Lax Band 1 (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1967).
20. E. S. Gould, *Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie*, 2. Aufl. Verlag Chemie GmbH. Weinheim/Bergstr. 1964.
21. R. J. Kokes und P. H. Emmett, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 29 (1961).
22. L. Horner, *Annals of the New York Academy of Sciences* **158**, 456 (1969).
23. H. Rheinboldt und E. Giesbrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2312 (1947).
24. H. Rheinboldt in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller) 4. Aufl., Bd. IX, S. 990f bzw. S. 1050f, (Thieme, Stuttgart, 1955).
25. R. Haul und G. Dümbgen, *Chem.-Ing.-Tech.* **586** (1963).