

286. R. Vesterberg und W. Braun: Über Hydrierung und Dehydrierung als gekoppelte Reaktionen (Vorläufig. Mitteil.).

(Eingegangen am 22. August 1932.)

Auf Grund der Wielandschen Arbeiten über Oxydationsvorgänge¹⁾ ist wohl die Wechselwirkung zwischen Wasserstoff-Acceptor und Wasserstoff-Donator nicht anders zu deuten als durch die Annahme einer gekoppelten Reaktion: die Energie, die die Dehydrierung des Donators — als endothermer Prozeß — benötigt, wird durch die Hydrierung des Acceptors geliefert.

Nach dieser Auffassung läßt sich so ohne weiteres eine große Reihe anderer Befunde erklären, z. B. die von Skita und Ritter²⁾ bei der katalytischen Hydrierung von Phenol beobachtete Bildung von Tetrahydrobenzol und Benzol (neben Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cyclohexan), ferner die von Böeseken³⁾ untersuchte Disproportionierung des Cyclohexadiens unter dem Einfluß von Platin, welche zu Cyclohexan und Benzol führt. In Anlehnung an die Wielandschen Arbeiten haben Akabori und Suzuki⁴⁾ zeigen können, daß Tetralin, Tetrahydro-chinolin u. a. als Donatoren durch Kombination mit den Acceptoren Zimtsäure, Maleinsäure u. a. mit Pd-Mohr bei 150—215° in gewissen Fällen fast quantitativ dehydriert werden können. Bemerkenswerterweise führen aber nicht alle Kombinationen zwischen diesen Donatoren und Acceptoren zum Erfolg. Endlich sei noch ein Patent der Firma Schering-Kahlbaum⁵⁾ erwähnt, das auf der „gleichzeitigen Hydrierung und Dehydrierung organischer Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren durch eine wasserstoff-abgebende und eine wasserstoff-aufnehmende Verbindung“ beruht. Laut Patent können so z. B. aus Isoborneol und Kohlenoxyd Campher und Methylalkohol erhalten werden.

Nachdem es also prinzipiell möglich ist, bei Anwesenheit geeigneter Katalysatoren chemisch gebundenen Wasserstoff aus organischen Verbindungen herauszulösen, entsteht die Frage, welche Substanzen als Acceptoren in Betracht kommen. Dafür ist von vornherein nur maßgebend, daß die maximale Nutzarbeit (Am')⁶⁾, die bei der Hydrierung des Acceptors gewonnen wird, größer ist als der Arbeits-Aufwand, der zur Dehydrierung des Donators nötig ist⁷⁾.

Nun kann man die freie Energie einer Verbindung auf Grund des Nernst-schen Wärme-Theorems nach der von Lewis-Gibson⁸⁾ stammenden Gleichung $\Delta F = \Delta H - \Delta S T$ berechnen, in welcher ΔF = freie Energie, ΔH = Bildungswärme und ΔS = Entropie der betreffenden Verbindung ist⁹⁾.

¹⁾ B. 45, 484, 679, 2606 [1912], 46, 3327 [1913], 47, 2085 [1914]; A. 432, 301 [1923], 439, 196 [1924]; B. 59, 1180 [1926]. Zusammenfassende Vorträge: a) B. 55, 3639 [1922]; b) Journ. chem. Soc. London 1921, 1055 Second Pedler Lecture; c) Helv. chim. Acta 15, 521 [1932]. — Vorgetragen auf der Winter-Versamml. der Schweiz. chem. Gesellsch. in Zürich 27. 2. 1932. ²⁾ B. 44, 968 [1911]. ³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 37, 255 [1918].

⁴⁾ Bull. chem. Soc. Japan 4, 198 [1929].

⁵⁾ C. 1929, II 1850.

⁶⁾ Bezeichnung für maximale Nutzarbeit im Tabellenwerk von Landolt-Börnstein.

⁷⁾ Das soll natürlich nicht heißen, daß diese energetisch unbedingt notwendige Voraussetzung nun auch die einzig zureichende Voraussetzung wäre!

⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 39, 2554 [1917].

⁹⁾ ΔS kann aus Gleichgewichts-Messungen oder aus der spezif. Wärme c_p oder auch aus spektroskopischen Messungen berechnet werden.

Die freie Energie ist mit der maximalen Nutzarbeit durch die Beziehung $\Delta F = -Am'$ verbunden.

Mit Hilfe dieser Gleichung haben in den letzten Jahren Parks und Mitarbeiter¹⁰⁾ eine Reihe von organischen Körpern berechnet, wobei sie die Entropie-Werte für $C = 1.39$, $H_2 = 29.6$, $O_2 = 49.0$ verwendet haben. In der folgenden, für 25° geltenden Tabelle sind in der 1. Spalte einige der von Parks berechneten Beispiele mitgeteilt.

Tabelle 1.

	I $H_2 = 29.6$ E. E. Am' in Cal.	II $H_2 = 34.0$ E. E. Am' in Cal.
Bernsteinsäure	+ 180.4	+ 176.4
Fumarsäure	+ 157.2	+ 154.5
Maleinsäure	+ 150.6	+ 148.0
Methylalkohol	+ 44.2	+ 41.5
Kohlenoxyd	—	+ 32.3*)
2-Methyl-butan	+ 6.6	— 1.5
Dibenzoyl-äthan	+ 6.5	— 3.1
2.2.4-Trimethyl-pentan	+ 5.6	— 6.4
Methyl-cyclohexan	0.0	— 9.4
Diisobutylen	— 3.6	— 14.3
Cyclohexan	— 3.7	— 11.8
Trimethyl-äthylen	— 11.0	— 17.7
Cyclohexen	— 15.4	— 22.1
Dibenzoyl-äthylen	— 18.0	— 26.3
Toluol	— 24.5	— 29.7
Benzol	— 27.6	— 31.7
Dibenzyl	— 60.1	— 69.6
Stilben	— 75.3	— 83.5

*) Entnommen aus Landolt-Börnstein, II. Ergänzungsband, nach Eastman.

Nun hat neuerdings Rodebush¹¹⁾, nachdem schon vorher Ulich¹²⁾ einen höheren Entropie-Wert für Wasserstoff (31.2) gefunden hatte, ausspektroskopischen Messungen den Entropie-Wert des Wasserstoffs zu 34.0 berechnen können, ein Wert, der übrigens mit dem bereits 1928 von Giauque und Johnston¹³⁾ aus theoretischen Erwägungen heraus berechneten (33.84 ± 0.06) sehr gut übereinstimmt. In der 2. Spalte der Tabelle sind nun die Parkschen Beispiele mit diesem neuen Entropie-Wert des Wasserstoffs (= 34.0) von uns neu berechnet. Wie man sieht, ist die Differenz zwischen den von Parks und den von uns berechneten Werten vor allem bei den wasserstoff-reicheren Körpern sehr beträchtlich¹⁴⁾.

Man kann mit Hilfe dieser Tabelle nun ohne weiteres für die verschiedensten Donatoren die thermodynamisch jeweils „richtigen“ Acceptoren bestimmen. Dies ist in der folgenden Tabelle geschehen, unter gleichzeitiger

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 338, 2089 [1925], **48**, 1506, 2788 [1926], **51**, 1969 [1929], **52**, 1032, 1547, 3241, 4381 [1930], **53**, 3876 [1931].

¹¹⁾ Chem. Rev. **9**, 319 [1931]. ¹²⁾ Chemische Thermodynamik, Leipzig 1930.

¹³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 3221 [1928].

¹⁴⁾ Man kann heute mit Sicherheit behaupten, daß die früheren Entropie-Werte für H_2 zu niedrig waren, deshalb soll im folgenden immer mit dem Wert von Rodebush als dem wahrscheinlichsten gerechnet werden.

Angabe der Nutzarbeiten Am' , die bei den Donatoren aufgewendet (Vorzeichen: $-$) und bei den Acceptoren gewonnen werden (Vorzeichen: $+$). In der letzten Rubrik steht der Überschuß an Nutzarbeit des Gesamtumsatzes zwischen Donator und Acceptor.

Tabelle 2.

Donator-System	Am' in Cal.	Acceptor-System	Am' in Cal.	$\Delta Am'$
Dibenzoyl-äthan \rightarrow -äthylen	-23.2	Maleinsäure \rightarrow Bernstein- säure	$+28.4$	$+5.2$
Methyl-cyclohexan \rightarrow Toluol	-20.4	Maleinsäure \rightarrow Bernstein- säure	$+28.4$	$+8.0$
Cyclohexan \rightarrow Benzol	-19.9	Fumarsäure \rightarrow Bernstein- säure	$+21.9$	$+2.0$
2-Methyl-butan \rightarrow Trimethyl- äthylen	-16.3	Fumarsäure \rightarrow Bernstein- säure	$+21.9$	$+5.6$
Cyclohexan \rightarrow Cyclohexen *)	-10.3	Fumarsäure \rightarrow Bernstein- säure	$+21.9$	$+11.6$
Dibenzyl \rightarrow Stilben	-13.9	Trimethyl-äthylen \rightarrow 2-Methyl-butan	$+16.3$	$+2.4$
2.2.4-Trimethyl-pentan \rightarrow Diisobutylen	-7.9	Kohlenoxyd \rightarrow Methyl- alkohol	$+9.3$	$+1.4$
		Cyclohexen \rightarrow Cyclohexan	$+10.3$	$+2.4$

*) Da der Übergang Cyclohexen \rightarrow Benzol nur noch 9.6 Cal. benötigt, ist es nur eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeiten, in welchen Mengenverhältnissen neben Cyclohexen auch Cyclohexadien und Benzol entstehen.

Die oben erwähnte Disproportionierung des Cyclohexadiens zu Benzol und Cyclohexan ist nach dieser Zusammenstellung als gekoppelte Reaktion bewiesen: der Energie-Bedarf des Cyclohexadiens beim Übergang in Benzol (< 9.6 Cal.) wird durch die Hydrierung eines Teils des Cyclohexadiens zu Cyclohexan (> 10.3 Cal.) gedeckt.

Die von Akabori und Suzuki studierten Reaktionen lassen sich leider noch nicht berechnen. Das im Patent von Schering und Kahlbaum als Acceptor verwendete CO gehört laut Tabelle nur zu den schwachen Acceptoren.

Es ist nun interessant, in der angegebenen Weise einen zu Dehydrierungen häufig verwendeten Acceptor, den Schwefel, zu berechnen¹⁵⁾. Dabei erhält man, wenn man ΔS aus den spez. Wärmen des H_2S und des Schwefels und mit dem neuen Wasserstoff-Wert berechnet, eine maximale Nutzarbeit bei der Bildung des H_2S aus den Elementen bei 25° von $Am' = +7.36$ Cal, selbst bei 200° nur von $+7.8$ Cal. Diese Werte stimmen gut überein mit dem von Lewis und Randall¹⁶⁾ auf Grund verschiedener Gleichgewichts-Messungen berechneten Wert von $Am' = +7.84$ Cal., 25° .

Daraus geht hervor, daß Schwefel durchaus kein besonders wirksames Dehydrierungsmittel ist, dem die meisten organischen Acceptoren weit überlegen sein müssen. So kann z. B. Cyclohexan — in Übereinstimmung mit unserer Berechnung — durch Schwefel nicht dehydriert werden. Da man wohl annehmen darf, daß der Arbeitsaufwand zur Entfernung der ersten beiden H-Atome im Cyclohexan und im Dekalin ungefähr gleich groß ist,

¹⁵⁾ Die Berechnung des Selen ist wegen des noch fehlenden Entropie-Wertes für SeH_2 nicht durchzuführen.

¹⁶⁾ Lewis u. Randall, Thermodynamics, S. 542, 472.

erklärt sich auch die von Ruzicka¹⁷⁾ gemachte Feststellung, daß sich Dekalin wohl überhaupt nicht mit Schwefel dehydrieren läßt.

Aber ein anderes Element scheint auf Grund dieser thermodynamischen Berechnungen als ein sehr wirksamer Acceptor möglich: das Calcium. Lewis und Randall¹⁸⁾ haben die Entropie ΔS des CaH_2 sowohl aus Gleichgewichtsmessungen (von Brönsted) als auch aus der spezif. Wärme des CaH_2 (von Günther bestimmt) bei 25° berechnet. Sie gelangen zu einem Wert von $\Delta S = -34.6$ bzw. $\Delta S = -30.6$, die einer maximalen Nutzarbeit von $\Delta m' = +34.8$ Cal. bzw. $\Delta m' = +35.7$ Cal. entsprechen. Eine viel bessere Übereinstimmung zwischen diesen auf verschiedenen Wegen erhaltenen Resultaten bekommt man jedoch, wie wir gefunden haben, wenn man bei der Berechnung auf dem 2. Weg (aus der spez. Wärme) an Stelle des von Lewis und Randall verwendeten alten Entropie-Wertes für Wasserstoff den neuen von Rodebush verwendet. Dann ergibt sich $\Delta S = -35.14$ und $\Delta m' = +34.3$ Cal. Auf jeden Fall also besitzt die maximale Nutzarbeit, die bei der Bildung des CaH_2 gewonnen wird, einen sehr hohen Wert.

Es wäre sehr wünschenswert, wenn in Zukunft solche thermodynamischen Messungen in möglichst großer Zahl ausgeführt werden könnten. Dann wäre es möglich, ganz allgemein die Hydrierungs-Dehydrierungs-Reaktionen in der angegebenen Weise zu behandeln. Wahrscheinlich dürften hierbei viel wirksamere Dehydrierungsmittel entdeckt werden als bisher bekannt sind; außerdem aber könnte man den thermodynamisch jeweils „richtigen“ Acceptor von vornherein auswählen, ohne wie bisher blind-empirisch verfahren zu müssen. Endlich aber wäre auch die Möglichkeit einer genau dosierten, also einer stufenweisen Dehydrierung gegeben, deren große Bedeutung z. B. für die Erforschung der noch unbekannten hydro-aromatischen Naturstoffe ohne weiteres klar ist.

Eine andere Frage ist dann, mit geeigneten Katalysatoren zu genügenden Reaktionsgeschwindigkeiten zu gelangen.

Alle diese Probleme sollen zu gegebener Zeit von uns experimentell in Angriff genommen werden.

287. K. Rehorst: Über eine Isomerie-Erscheinung bei der *d*-Mannozuckersäure.

[Aus d. Institut für Biochemie u. landwirtschaftl. Technologie d. Universität Breslau.]
(Eingegangen am 23. August 1932.)

Die kristallisierten Dilactone der *d*- und *l*-Mannozuckersäure sind häufig Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen¹⁾, besonders weil sie auffallende und mit ihrer Struktur nicht in Einklang zu bringende Reaktionen aufweisen. Sie verhalten sich nämlich, als ob eine freie Aldehyd- oder Ketongruppe im Molekül vorliegt. Ihre wäßrigen Lösungen färben sich bereits beim Neutralisieren in der Wärme gelb bis dunkelbraun. Ferner reduziert die neutralisierte Lösung des Dilactons Fehlingsche Lösung in

¹⁷⁾ Ruzicka: „Über Konstitution und Zusammenhänge in der Terpen-Chemie“ (Fortschr. Chem., Physik u. physikal. Chem. **19**, 45 [1928]).

¹⁸⁾ Kiliani, B. **20**, 339, 2710 [1887], **58**, 2349 [1925], **59**, 1473 [1926], **61**, 1155 [1928], **63**, 369 [1930], **64**, 2018 [1931]; E. Fischer, B. **24**, 539, 1845, 2140 [1891], **27**, 3227 [1894].