

**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 Oxydationsvorgänge<sup>1)</sup> 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 Ritter<sup>2)</sup> bei der katalytischen Hydrierung von Phenol beobachtete Bildung von Tetrahydrobenzol und Benzol (neben Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cyclohexan), ferner die von Böeseken<sup>3)</sup> untersuchte Disproportionierung des Cyclohexadiens unter dem Einfluß von Platin, welche zu Cyclohexan und Benzol führt. In Anlehnung an die Wielandschen Arbeiten haben Akabori und Suzuki<sup>4)</sup> 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-Kahlbaum<sup>5)</sup> 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 ( $\Delta m'$ )<sup>6)</sup>, die bei der Hydrierung des Acceptors gewonnen wird, größer ist als der Arbeits-Aufwand, der zur Dehydrierung des Donators nötig ist<sup>7)</sup>.

Nun kann man die freie Energie einer Verbindung auf Grund des Nernstschén Wärme-Theorems nach der von Lewis-Gibson<sup>8)</sup> stammenden Gleichung  $\Delta F = \Delta H - \Delta S T$  berechnen, in welcher  $\Delta F$  = freie Energie,  $\Delta H$  = Bildungswärme und  $\Delta S$  = Entropie der betreffenden Verbindung ist<sup>9)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 45, 484, 679, 2606 [1912], 46, 3327 [1913], 47, 2085 [1914]; A. 432, 301 [1923], 439, 196 [1924]; B. 58, 1180 [1926]. Zusammenfassende Vorträge: a) B. 55, 3639 [1922]; b) Journ. chem. Soc. London 1931, 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. <sup>2)</sup> B. 44, 968 [1911]. <sup>3)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 87, 255 [1918].

<sup>4)</sup> Bull. chem. Soc. Japan 4, 198 [1929]. <sup>5)</sup> C. 1929, II 1850.

<sup>6)</sup> Bezeichnung für maximale Nutzarbeit im Tabellenwerk von Landolt-Börnstein.

<sup>7)</sup> Das soll natürlich nicht heißen, daß diese energetisch unbedingt notwendige Voraussetzung nun auch die einzige zureichende Voraussetzung wäre!

<sup>8)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 39, 2554 [1917].

<sup>9)</sup>  $\Delta S$  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 Mitarbeiter<sup>10)</sup> 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  $25^\circ$  geltenden Tabelle sind in der 1. Spalte einige der von Parks berechneten Beispiele mitgeteilt.

Tabelle I.

	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*)
z-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
Diisobutyle .....	— 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 Rodebush<sup>11)</sup>, nachdem schon vorher Ulich<sup>12)</sup> einen höheren Entropie-Wert für Wasserstoff (31.2) gefunden hatte, aus spektroskopischen Messungen den Entropie-Wert des Wasserstoffs zu 34.0 berechnen können, ein Wert, der übrigens mit dem bereits 1928 von Giauque und Johnston<sup>13)</sup> aus theoretischen Erwägungen heraus berechneten (33.84  $\pm 0.06$ ) 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 beträchtlich<sup>14)</sup>.

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

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

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

<sup>13)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 3221 [1928].

<sup>14)</sup> 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 Aczeptoren 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-butanol $\rightarrow$ 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-butanol .....	+16.3	+2.4	
2,2,4-Trimethyl-pentan $\rightarrow$ Diisobutyle .....	-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 Energiebedarf 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 Aczeptoren.

Es ist nun interessant, in der angegebenen Weise einen zu Dehydrierungen häufig verwendeten Acceptor, den Schwefel, zu berechnen<sup>15)</sup>. Dabei erhält man, wenn man  $\Delta S$  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  $25^\circ$  von  $Am' = +7.36$  Cal., selbst bei  $200^\circ$  nur von  $+7.8$  Cal. Diese Werte stimmen gut überein mit dem von Lewis und Randall<sup>16)</sup> auf Grund verschiedener Gleichgewichtsmessungen berechneten Wert von  $Am' = +7.84$  Cal.,  $25^\circ$ .

Daraus geht hervor, daß Schwefel durchaus kein besonders wirksames Dehydrierungsmittel ist, dem die meisten organischen Aczeptoren 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,

<sup>15)</sup> Die Berechnung des Selens ist wegen des noch fehlenden Entropie-Wertes für  $SeH_2$  nicht durchzuführen.

<sup>16)</sup> Lewis u. Randall, Thermodynamics, S. 542, 472.

erklärt sich auch die von Ruzicka<sup>17)</sup> 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 Randall<sup>18)</sup> haben die Entropie  $\Delta S$  des  $\text{CaH}_2$  sowohl aus Gleichgewichtsmessungen (von Brönsted) als auch aus der spezif. Wärme des  $\text{CaH}_2$  (von Günther bestimmt) bei  $25^\circ$  berechnet. Sie gelangen zu einem Wert von  $\Delta S = -34.6$  bzw.  $\Delta S = -30.6$ , die einer maximalen Nutzarbeit von  $Am' = +34.8$  Cal. bzw.  $Am' = +35.7$  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  $Am' = +34.3$  Cal. Auf jeden Fall also besitzt die maximale Nutzarbeit, die bei der Bildung des  $\text{CaH}_2$  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 krystallisierten Dilactone der *d*- und *l*-Mannozuckersäure sind häufig Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen<sup>1)</sup>, 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

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

<sup>18)</sup> 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].