

27. Herbert Koch und Herbert Richter: Das Isomerisierungsgleichgewicht der Hexane.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr.]
(Eingegangen am 18. November 1943.)

Von mehreren Autoren ist übereinstimmend gezeigt worden, daß zwischen Cyclohexan und Methylcyclopentan ohne nennenswerte Nebenreaktionen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid als Katalysator ein Gleichgewicht eingestellt werden kann^{1) 4)}. Auch die Umlagerung von *n*-Butan und *iso*-Butan ineinander führt, wie zuerst von C. W. Montgomery, J. H. McAteer und N. W. Franke²⁾ beschrieben wurde, bei Raumtemperatur unter der katalytischen Wirkung von Aluminiumbromid nach mehreren Wochen zu einem reinen Isomerisierungsgleichgewicht. Eine Reihe weiterer Arbeiten^{3) 4)}, in denen die Isomerisierung der höheren Paraffinkohlenwasserstoffe, vor allem der Pentane, Hexane und Heptane untersucht wurde, vermochte dagegen keinen verlässlichen Einblick in das durch die thermodynamische Stabilität bedingte Gleichgewicht der Isomeren zu gewähren.

Der Grund für diesen Mißerfolg ist in dem erheblichen Umfang der Nebenreaktionen zu suchen, worüber sich Schuit, Hoog und Verheus⁴⁾ folgendermaßen äußern: „Wenn wir uns den höheren Kohlenwasserstoffen zuwenden, so sehen wir sofort, daß es im Gegensatz zum Butan unmöglich ist, ein Temperaturgebiet aufzufinden, wo keine oder fast keine Seitenreaktionen auftreten; es wird ausnahmslos gefunden, daß neben Isomerisierungsprodukten auch Disproportionierungsprodukte auftreten.“

Entgegen dieser Feststellung ist es, wie wir gefunden haben, möglich, die Umlagerung der fünf isomeren Hexane ineinander durchzuführen, ohne daß dabei auch nur die geringste Beeinträchtigung durch den Ablauf anderer Reaktionen einträte. Unsere Versuchsergebnisse zeigen ganz eindeutig, daß die Isomerisierung der Paraffine sich unter Aufrechterhaltung des Molekülverbandes abspielt, aus einem Hexan mithin in jedem Falle wieder nur ein Hexan entsteht. Damit kann der von Ipatieff und Grosse³⁾ (s. a. M. Marder⁵⁾) vorgeschlagene Isomerisierungsmechanismus, wonach das Paraffin zunächst in je ein niedriger molekulares Paraffin und Olefin zerfällt, durch deren Wiedervereinigung das Isomere entsteht, als widerlegt gelten. Ein derartiger Reaktionsverlauf müßte nämlich, wie die Untersuchungen über die Alkylierung von Paraffinen mit Olefinen gezeigt haben, stets zu einem Gemisch von Isoparaffinen der verschiedensten C-Zahlbereiche führen.

¹⁾ C. D. Nenitzescu u. J. P. Cantuniari, B. **66**, 1097 [1933]; A. I. Glasebrook u. W. G. Lovell, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 1717 [1939].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1768 [1937].

³⁾ C. D. Nenitzescu u. A. Dragan, B. **66**, 1892 [1933]; B. L. Moldawsky, N. V. Kobylskaya u. S. E. Liwschitz, J. Gen. Chem. U. S. S. R. **5**, 1791 [1935]; **6**, 616 [1936], nach C. **1937** I, 2578; A. D. Petrow, A. P. Meschtscherjakow u. D. N. Andrejew, B. **68**, 1 [1935]; V. N. Ipatieff u. A. V. Grosse, Ind. engin. Chem. **28**, 461 [1936]; A. I. Glasebrook, W. E. Philipps u. W. G. Lovell, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1944 [1936]; G. Calingact u. H. A. Beatty, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 51 [1936]; J. K. Jurjew u. P. I. Pawlow, J. Gen. Chem. U. S. S. R. **7**, 97 [1937], nach C. **1937** II, 1545; C. W. Montgomery, J. H. McAteer u. N. W. Franke, Baltimore Meeting, A. C. S. [1939]; B. Moldawsky u. T. Nisowkina, J. Chim. gen. (russ.) **10**, 1183 [1940], nach C. **1941** II, 324.

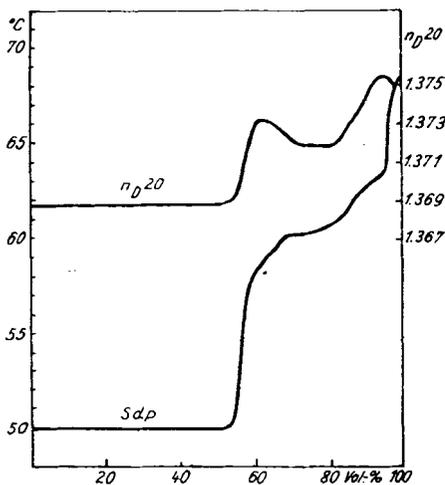
⁴⁾ G. C. A. Schuit, H. Hoog u. J. Verheus, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **59**, 793 [1940].

⁵⁾ Motorkraftstoffe **1**, S. 269 [1942].

Die von uns erzielte reine Isomerisierung der Hexane ergibt ein Isomerenmisch, das als Gleichgewichtsmisch anzuspochen ist, da es ausgehend von den einzelnen Isomeren übereinstimmend gefunden wird. Die Um-

lagerung vollzieht sich in der flüssigen Phase bei Raumtemperatur in Gegenwart eines Katalysators. Bis zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung war bei unseren bisherigen Ansätzen eine Versuchszeit von mehreren Tagen erforderlich. Zur Zeit sind Versuche im Gange, eine Beschleunigung der Isomerisierung zu erreichen.

Die Analyse der Hexangemische wurde mit Hilfe der fraktionierten Destillation an einer wirksamen Kolonne vorgerommen; es wurde eine Kolonne mit rotierendem Metallband (1 m Bandlänge) verwandt, die eine Trennwirkung entsprechend etwa 40 theoret. Böden besitzt. Die Auswertung der Destillationskurven erfolgte unter Berücksichtigung des Siedeverlaufs und der Brechungsindices der einzelnen Fraktionen.



Abbild. 1. Fraktionierung des Gleichgewichtsmisches der Hexane.

Bei Raumtemperatur hat das Gleichgewichtsmisch der isomeren Hexane nach unseren Befunden (Abbild. 1) die in Tafel 1 mitgeteilte Zusammensetzung. Wie man sieht, herrscht das als Neohexan bekannte 2,2-Dimethylbutan mit 56% bei weitem vor, während das *n*-Hexan nur mit 4% am Gleichgewicht beteiligt ist. Die Einstellung dieses Gleichgewichtsmisches wurde bisher ausgehend von den reinen Isomeren *n*-Hexan, 2-Methylpentan und

Tafel 1.

Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung der Hexane.
(Gew.-% = Mol.-%.)

	<i>n</i> -Hexan	2-Methylpentan	3-Methylpentan	2,3-Dimethylbutan	2,2-Dimethylbutan
Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung:					
17—25°, flüssige Phase ..	4	23	10	7	56
17—25°, Gasphase	2	18	7	6	67
Ber. auf Grund thermodynam. Daten für 25°, Gasphase:					
Rossini u. Prosen ^{*)} ..	2	9	3	5	81
Thacker u. Mitarbb. ^{*)} .	4	11	11	32	42
Experimentell für 80°, flüssige Phase:					
Schuit u. Mitarbb. ^{*)} ...	5 (±5)	75 (±10)		20 (±5)	

2.3-Dimethyl-butan sowie ausgehend von einem Gemisch 30% *n*-Hexan/70% 2.2-Dimethyl-butan durchgeführt.

F. D. Rossini und E. J. R. Prosen⁶⁾ haben vor einiger Zeit auf Grund thermodynamischer Daten Angaben über die Isomerisierungsenergien der fünf Hexane veröffentlicht, wobei sie sich auf die von ihnen mit größter Sorgfalt ermittelten Verbrennungswärmen der Isomeren in Verbindung mit einer statistischen Auswertung spektroskopischer Daten nach der Methode von K. S. Pitzer⁷⁾ stützten. Die auf diese Weise für das Isomerisierungsgleichgewicht in der Gasphase bei 25° errechnete Zusammensetzung ist in der Tafel 1 ebenfalls aufgeführt. Um einen Vergleich mit unseren experimentell für die flüssige Phase gefundenen Werten zu ermöglichen, haben wir die Dampfdrucke der fünf Hexane und auch den Sättigungsdruck des Gleichgewichtsgemisches bei Raumtemperatur bestimmt. Die gefundenen Werte finden sich in Tafel 2 und zeigen, daß für Gemische der isomeren

Tafel 2.

Sättigungsdrucke der Hexanisomeren bei 17°.

	Torr
<i>n</i> -Hexan	106
2-Methyl-pentan	151
3-Methyl-pentan	135
2.3-Dimethyl-butan	169
2.2-Dimethyl-butan	228
Gleichgewichtsgemisch, gemessen	193
Gleichgewichtsgemisch, berechnet	193

Hexane, wie zu erwarten, keine Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz auftreten. Auf der Grundlage der gemessenen Sättigungsdrucke können wir mithin die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches auch für die Gasphase angeben, wie es in Tafel 1 geschehen ist. Wie man erkennt, waren Rossini und Prosen⁶⁾ auf Grund ihrer calorimetrischen Messungen und der Auswertung der Molekülspektren in der Lage, ein im wesentlichen richtiges Bild von dem Isomerisierungsgleichgewicht der fünf Hexane zu geben. Man darf in diesem Befund ein bemerkenswertes Beispiel für die wertvollen Dienste sehen, die die statistische Ausdeutung spektroskopischer Daten in Verbindung mit genauen calorimetrischen Messungen für die Beurteilung von Durchführbarkeit und Verlauf praktisch wichtiger chemischer Umsetzungen zu leisten vermag.

Die Anforderung an die Genauigkeit der thermodynamischen Daten für die Berechnung von Isomerisierungsgleichgewichten ist sehr groß, da die in die Rechnung eingehenden Werte kleine Differenzen großer Zahlen sind. Bei den von Thacker und Mitarbeitern⁸⁾ mitgeteilten Daten für die freien Energien der Hexanisomeren ist die Genauigkeit anscheinend zu gering, da die daraus berechnete, in Tafel 1 ebenfalls aufgeführte Gleichgewichtslage⁹⁾ schlecht mit unseren Werten übereinstimmt. Die von D. R. Stull¹⁰⁾

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 2250 [1940].

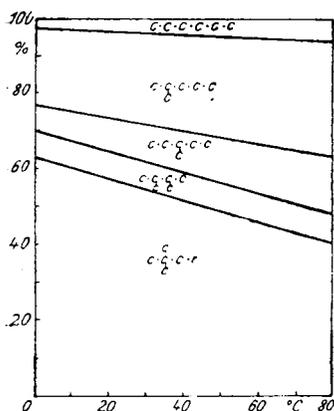
⁷⁾ Chem. Reviews **27**, 39 [1940].

⁸⁾ C. M. Thacker, H. O. Folkins u. E. C. Miller, Ind. engin. Chem. **33**, 588 [1941].

⁹⁾ F. D. Caesar u. A. W. Francis, Ind. engin. Chem. **33**, 1426 [1941].

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2726 [1937].

für *n*-Hexan, 2-Methyl-pentan und 2.2-Dimethyl-butan berechneten Daten geben ein völlig falsches Bild der Gleichgewichtslage der Isomeren.



Abbild. 2. Isomerisierungsgleichgewicht der Hexane (Flüssige Phase) in Abhängigkeit von der Temperatur (ber. auf Grund der eigenen Gleichgewichtsbestimmung bei 25° und der von Rossini u. Prosen gemessenen Verbrennungswärmen der isomeren Hexane).

In Tafel 1 sind schließlich noch Werte für das Isomerisierungsgleichgewicht der Hexane aufgeführt, wie sie Schuit, Hoog und Verheus⁴⁾ auf Grund ihrer bei 80° in der flüssigen Phase mit Aluminiumchlorid als Katalysator durchgeführten Versuche mitgeteilt haben. Diese Autoren versuchten, die störenden Seitenreaktionen durch Aufpressen von Wasserstoff möglichst zu unterdrücken. Für die verschiedenen Hexane wurde jeweils ein verschiedener H_2 -Druck angewandt, trotzdem war in allen Fällen ein Kompromiß zwischen Isomerisierung und Disproportionierung nicht zu umgehen.

Die Werte der holländischen Autoren geben die Gleichgewichtsverhältnisse der Hexane bei 80° zweifellos nicht richtig wieder, wie der Vergleich mit Abbild. 2 zeigt. Wahrscheinlich waren Schuit, Hoog und Verheus — wenn man von dem störenden Einfluß der Seitenreaktionen absieht — von der Einstellung des Gleichgewichts noch weit entfernt. Wie unsere Versuche ergaben, verläuft nämlich die Verwandlung des *n*-Hexans in die zweifach verzweigten Isomeren über die Stufe der Methylpentane, so daß vor allem das 2-Methyl-pentan zeitweilig in erheblich höherer Konzentration vorliegt, als seiner Beteiligung am Gleichgewicht entspricht.

In Tafel 3 sind die auf Grund unserer Gleichgewichtsbestimmung berechneten Werte für $G^0/T(\text{isomer}) - G^0/T(n-C_6)$ für die einzelnen Hexan-isomeren zusammengestellt und mit den von Rossini und Prosen⁶⁾,

Tafel 3.

$G^0/T(\text{isomer}) - G^0/T(n-C_6)$ (cal/Grad, Mol) für 25°, Gasphase.

	Eigene Werte	Ber. Rossini ⁶⁾	Ber. Thacker ⁶⁾	Ber. Stull ¹⁰⁾
<i>n</i> -Hexan	0	0	0	0
2-Methyl-pentan	-4.2	-3.56 ± 0.77	1.87	1.0
3-Methyl-pentan	-2.3	-1.18 ± 0.77	-1.87	-
2.3-Dimethyl-butan	-2.1	-2.67 ± 0.77	-3.91	-
2.2-Dimethyl-butan	-6.8	-8.00 ± 0.77	-4.49	6.7

Thacker und Mitarbb.⁸⁾ und Stull¹⁰⁾ auf Grund von thermodynamischen Daten berechneten Werten verglichen.

Aus der von uns ermittelten Zusammensetzung des Hexan-Isomerisierungsgleichgewichtes ergeben sich wertvolle Folgerungen bezügl. des Mechanismus verschiedener Kohlenwasserstoffumsetzungen. Hier sei nur kritisch

auf die in der Literatur geäußerten Ansichten über den Mechanismus der katalytischen Alkylierung von Isobutan mit Äthylen bei Raumtemperatur eingegangen. Unveröffentlichte Versuche des einen von uns (K.) mit H. Steinbrink im Jahre 1939 zeigten, daß bei dieser Reaktion,¹¹⁾ wie auch unabhängig und etwa gleichzeitig von Ipatieff¹²⁾ angegeben wurde, Hauptprodukt das 2,3-Dimethyl-butan ist. Ipatieff¹²⁾ (siehe auch Scheer sowie Oberfell und Frey¹¹⁾) ist der Ansicht, daß das tertiär gebundene Wasserstoffatom des Isobutans in Reaktion tritt und 2,2-Dimethyl-butan das primäre Reaktionsprodukt sei, das sekundär zu 2,3-Dimethyl-butan isomerisiert wird. Da das 2,3-Dimethyl-butan aber thermodynamisch wesentlich instabiler ist als das 2,2-Dimethyl-butan, ist dieser Mechanismus ausgeschlossen.

S. F. Birch und A. F. Dunstan¹³⁾ nehmen an, daß die Alkylierung von Isobutan mit Olefinen über elektrisch geladene Zwischenprodukte verläuft und durch die Abspaltung eines Protons aus einer Methylgruppe des Isobutans vermittelt wird. Bei der Äthylierung müßte nach diesem Schema 2-Methyl-pentan Primärprodukt sein. Da das tatsächlich entstehende 2,3-Dimethyl-butan thermodynamisch instabiler ist als das 2-Methyl-pentan, ist eine sekundäre Isomerisierung nicht möglich, und es erweist sich auch dieses Reaktionsschema als nicht zutreffend.

Nach Caesar und Francis⁸⁾ soll bei der Äthylierung von Isobutan das Olefinmolekül zwischen zwei Kohlenstoffatome des Isobutans eingelagert werden, wodurch die Bildung von 2-Methyl-pentan und 2,3-Dimethyl-butan verständlich wird. Diese beiden Isomeren sollen im Verhältnis ihres thermodynamischen Gleichgewichts entstehen. Caesar und Francis finden für diese Annahme eine scheinbare Stütze in einer Berechnung von Gleichgewichtswerten, der sie die von Thacker und Mitarbb.⁹⁾ angegebenen Daten für die freien Energien der Hexanisomeren zugrunde legen. Wie aus der Tafel 4 hervorgeht, liegen jedoch die wirklichen Gleichgewichtsverhältnisse für diese beiden Hexane gerade umgekehrt.

Tafel 4.

	Nach Caesar u. Francis ⁸⁾		Wirkl. thermodynam. Gleichgew.
	im Alkylierungsprodukt gef.	angebl. therm. Gleichgew.	
2-Methyl-pentan	10—25 %	26 %	77 %
2,3-Dimethyl-butan	75—90 %	74 %	23 %

Die von Caesar und Francis gemachte Annahme über das Verhältnis der entstehenden Isomeren ist also unzutreffend. Da aber das von kinetischen Daten abhängige Umsetzungsverhältnis nicht durch das thermodynamische Gleichgewicht bestimmt ist, kann der von ihnen angegebene Reaktionsmechanismus dennoch Geltung haben.

Bei der katalytischen Äthylierung von Isobutan ist 2,3-Dimethyl-butan primär entstehendes Paraffin, da sein Auftreten in der gefundenen Menge

¹¹⁾ V. N. Ipatieff, *Chim. et Ind.* **42**, 215 [1939]; G. G. Oberfell u. F. R. Frey, *Kefiner natur. Gasoline Manufacturer* **18**, 486 [1939]; W. Scheer, *Feuerungstechn.* **39**, 273 [1941].

¹²⁾ *Trans. Faraday Soc.* **35**, 1013 [1939].

durch Isomerisierung nicht zu erklären ist. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der von Oberfell und Frey¹⁾ beschriebenen thermischen Äthylierung von Isobutan, die bei etwa 500° vor sich geht und hauptsächlich zu 2,2-Dimethylbutan führt, obwohl dieses thermodynamisch bei höheren Temperaturen benachteiligt ist.

Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Franz Fischer sprechen wir für das Interesse, das er der vorliegenden Arbeit entgegengebracht hat, unseren Dank aus.

28. Friedrich Galínovský und Erika Stern: Über die katalytische Reduktion einiger Alkaloide der Spartein-Gruppe, die einen Lactam- oder α -Pyridonring enthalten.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 7. Januar 1944.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit¹⁾ konnten wir zeigen, daß sich das α -Norlupinon bei Anwesenheit eines wirksamen Platinkatalysators schon bei normaler Temperatur quantitativ zum Norlupinon reduzieren läßt. Wir waren nun bestrebt erstens zu prüfen, ob diese Reduktionsmethode allgemein auf Lactame von einfacher Struktur übertragen werden kann, und zweitens, ob es möglich ist, Alkaloide, die den α -Norlupinonring bzw. einen α -Pyridonring mit bicyclisch gebundenem Stickstoff enthalten, auf diese Weise zu den sauerstoff-freien Verbindungen zu reduzieren. Die bisher bekannten Reduktionsmethoden für Lactame, wie das Verfahren mit Kupfer-Chromoxyd-Katalysatoren, verlaufen entweder unter extremen Bedingungen, die ihre Anwendbarkeit einschränken, oder liefern, wie die in Einzelfällen anwendbare Reduktion mit Natrium und Alkohol und das ziemlich allgemein brauchbare Verfahren der elektrolytischen Reduktion, infolge von Nebenreaktionen meist hydrolytischer Natur oft schlechte Ausbeuten. Eine katalytische Reduktionsmethode unter einfachen Bedingungen hätte bei den bekannten Vorzügen dieser Hydrierungsverfahren einen besonderen Wert für zahlreiche Alkaloide der Spartein-Gruppe mit Lactamringen, deren Reduktion zur Aufklärung der Zusammenhänge der Alkaloide untereinander und für die Konstitutionsermittlung wichtig ist.

Unsere Versuche haben nun gezeigt, daß die katalytische Reduktion bei einfachen Lactamen, wie α -Pyrrolidon und α -Piperidon, auch bei Gegenwart erheblicher Mengen des Pt-Katalysators infolge zu geringer Hydrierungsgeschwindigkeit praktisch nicht brauchbar ist. Auch das α -Pyrrolizidon²⁾, das dem α -Norlupinon im Aufbau durchaus entspricht, läßt sich im Gegensatz zu diesem bei gleichen Bedingungen nur in geringem Maße reduzieren. Bessere Erfolge erzielten wir bei der Reduktion von α -Pyridon- und α -Piperidon-Derivaten mit tertiärem Stickstoff-Atom. So ließ sich z. B. *N*-Methyl- α -pyridon mit allerdings geringer Geschwindigkeit quantitativ in das *N*-Methylpiperidin überführen.

Weitaus erfolgreicher als bei den einfachen Lactamen verliefen unsere Reduktionsversuche bei Alkaloiden, die einen α -Norlupinonring oder an Stelle des α -Piperidonringes im Norlupinonkern einen α -Pyridonring besitzen. So konnte Cytisin (I) in wenigen Stunden glatt zu Tetrahydrodesoxycytisin (II),

¹⁾ B. 76, 1034 [1943].

²⁾ Siehe die folgende Mitteilung.