

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN ZUSAMMENHANG ZWISCHEN STRUKTUR UND REDUZIERBARKEIT VON ACETOPHENONDERIVATEN*

III. KATALYTISCHE HYDRIERUNG

Von

J. PETRÓ, V. KÁLMÁN, Á. LENGYEL und T. MÁTHÉ

Lehrstuhl für organisch-chemische Technologie, Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 15. Juni 1970)

Einleitung

Der Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktionsfähigkeit kernsubstituierter aromatischer Verbindungen wurde mehrfach untersucht [1, 2], wobei zahlreiche qualitative und quantitative Beziehungen aufgedeckt wurden. In der Literatur sind nur einige Arbeiten [4–9] zu finden, die sich aus dieser Sicht mit den Reduktionsprozessen befassen und selbst diese enthalten einander widersprechende Daten.

In früheren Publikationen [10, 11] haben wir über die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit bei der Reduktion von in meta- und para-Stellung substituierten Acetophenon-Derivaten nach Meerwein–Pondorf–Verley (M-P-V) berichtet und festgestellt, daß für die Geschwindigkeitskonstanten die Hammett-Gleichung bzw. deren Modifikationen nicht gültig sind. Wir haben die für die Struktur der Acetophenonderivate charakteristischen physikalischen Eigenschaften untersucht: bestimmt wurden das Redoxpotential (unter den Bedingungen der Reduktion) und die Molrefraktion, berechnet wurde die Exaltation der Molrefraktion, gemessen wurde die IR-Frequenz der C=O-Gruppe und gesucht wurde ein Zusammenhang zwischen diesen Größen und den bei der M-P-V-Reduktion gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten.

Ein einfacher Zusammenhang wurde nur zwischen den Redoxpotentialen und den Reaktionsgeschwindigkeiten erhalten.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen haben wir heterogenkatalytische Hydrierungen ausgeführt. Untersucht wurden die Geschwindigkeit bzw. die scheinbare Aktivierungsenergie der heterogen-katalytischen Reduktion von Acetophenon, Nitrobenzol und Zimtsäure sowie einer Reihe von meta- und para-substituierten Derivaten dieser Verbindungen.

Es wurde ein Zusammenhang zwischen früher gemessenen Daten und den für die katalytische Reduktion charakteristischen Größen gesucht und die Wirkung der Substituentengruppe bei der katalytischen Reduktion untersucht.

* Prof. Dr. Z. Csűrös zum 70. Geburtstag gewidmet.

Literatur

Katalytische Hydrierung des Acetophenons

Die Kinetik der katalytischen Hydrierung von Acetophenon wurde von mehreren Autoren untersucht. MESCHKE und HARTUNG [12] haben z. B. festgestellt, daß die Hydrierung des Acetophenons zu α -Methylphenylkarbinol an einem Platinkatalysator in bezug auf das Substrat nach nullter Ordnung verläuft. Nach Untersuchungen von BALANDIN und Mitarbeitern [13] verläuft die Hydrierung von Acetophenon an einem Rhodiumborid-Katalysator ebenfalls nach nullter Ordnung, aber in Methanol entsteht nur α -Methylphenylkarbinol, während sich in Essigsäure daneben auch Äthylbenzol und Äthylcyclohexan bildet.

SOKOLSKI und Mitarbeiter [14] haben ebenfalls die Hydrierung von Acetophenon an Raney-Nickel und Platinmohr untersucht und kinetische Kurven der zwischen pH 2,3 und 13,3 durchgeführten Hydrierungen publiziert.

Katalytische Hydrierung der Zimtsäure

Die katalytische Hydrierung von Zimtsäure an Pd-Katalysatoren bzw. die Kinetik dieses Prozesses wurden von mehreren Autoren untersucht, so z. B. von CSÜRÖS und Mitarbeitern [15, 16], von ERDEY-GRÚZ [17] und von BALANDIN und Mitarbeitern [18]. Es wurde festgestellt, daß diese Reaktion in bezug auf die Zimtsäure nullter, in bezug auf den Katalysator erster Ordnung ist. SIMÁNDI und NAGY [19] haben die Hydrierung der Zimtsäure mit Pentacyanocobaltat (II) als Katalysator untersucht und auf Grund kinetischer Messungen festgestellt, daß die Reaktion nach einem Radikalmechanismus verläuft und das Substrat nicht aktiviert wird.

Katalytische Hydrierung des Nitrobenzols

Die katalytische Hydrierung in flüssiger Phase von Nitrobenzol und Derivaten dieser Verbindung wurde von vielen Verfassern untersucht.

SCHMONINA und ABDRAHMANOW [20] haben die Folge der sich im Verlaufe der Reduktion des Nitrobenzols bildenden Zwischenprodukte untersucht. Sie haben äquimolare Mischungen von Nitrobenzol und jedem möglichen Zwischenprodukt der Reaktion hergestellt und gefunden, daß in Mischungen von Nitro- und Nitrosobenzol in erster Linie Nitrobenzol, dagegen in Mischungen von Nitrosobenzol, Phenylhydroxylamin, Azo- und Hydrazobenzol vor allem Nitrosobenzol reduziert wird. Im Verlaufe der Reaktion bildet sich am Katalysator eine mehrmolekulare Adsorptionsschicht von Zwischenprodukten des Nitrobenzols. Man nimmt an, daß die Ausbildung der Adsorptionsschicht auch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

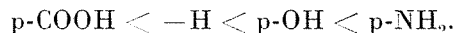
Nach verschiedenen Autoren hängt die Reaktionsordnung der Hydrierung vom Lösungsmittel, vom pH-Wert, vom Katalysator und von der Substratkonzentration ab. Im Falle von 0,0023 Mol Substrat und 0,5 bis 20 mg Pt-Katalysator in Alkohol verläuft die Reaktion in bezug auf das Substrat nach nullter Ordnung; 1 Mol 70%ige Perchlorsäure bewirkt eine Veränderung der Reaktionsordnung von nullter nach erster Ordnung [21]. In neutralem Milieu verläuft die Reduktion des Nitrobenzols bei Verwendung von Pt-Katalysatoren ebenfalls nach nullter Ordnung [22], bei Verwendung von Pd- und Rh-Katalysatoren in Äthanol und Dioxan aber, und zwar abhängig vom Wassergehalt des Lösungsmittels, der Menge des Katalysators und der Temperatur, nach einer zwischen nullter und erster Ordnung liegenden Reaktionsordnung [21]. Die scheinbare Aktivierungsenergie der Hydrierung liegt bei Verwendung von Pt-Katalysatoren und bei Temperaturen von 5 bis 40 °C zwischen 6,4 und 4,0 Kcal/Mol [20]. Nach Versuchen von HSIEN-CHEN-YAO und EMMETT [21] hängt die scheinbare Aktivierungsenergie auch von der Katalysatormenge und dem Lösungsmittel ab. Diese Autoren haben für Modellreaktionen von Nitrobenzol, p-Nitranilin und p-Nitrotoluol in alkoholreichen Lösungsmitteln bei kleinen Katalysatorkonzentrationen eine scheinbare Aktivierungsenergie von 13 bis 16 Kcal/Mol, bei hohen Katalysatorkonzentrationen dagegen eine von 0 bis 1,5 Kcal/Mol experimentell erhalten.

SCHMONINA, TEMNIKOWA und SOKOLSKY [23] haben die Hydrierung isomerer Nitrophenole an Raney-Nickel und Platin untersucht.

Die scheinbare Aktivierungsenergie der Reduktion des o-Nitrophenols ist geringer als die der zwei anderen Isomeren. Die Werte der scheinbaren Aktivierungsenergie betragen 3–12 bzw. 16–26,5 Kcal/Mol.

Es wurde festgestellt, daß die Einführung von OH- bzw. ONa-Gruppen in das aromatische Molekül das Adsorptionsvermögen in unterschiedlichem, von der Stellung des Substituenten abhängigem Maße herabsetzt. Dieser Effekt verringert sich in der Reihenfolge $m > p > o$. Wenn die Aktivierung des Wasserstoffs der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, so hat eine Herabsetzung der Adsorption des Substrates in bestimmten Fällen eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge.

Nach SCHMONINA und Mitarbeitern [24] kommt die Wirkung der Substituenten in der Adsorptionsfähigkeit zum Ausdruck. Das Reaktionsvermögen von substituierten Nitrobenzolen bei 25 °C und unter Verwendung von mit Rhodium promotierten Ni-Katalysatoren ändert sich in folgender Reihenfolge:



Experimenteller Teil

Für die Untersuchungen wurden folgende Modellsubstanzen verwendet:

Acetophenon	Zimtsäure	Nitrobenzol
m-COOCH ₃ -Acetophenon	m-OH-Zimtsäure	p-OH-Nitrobenzol
m-Br- ..	m-CN- ..	m-OH- ..
p-Br- ..	m-OCH ₃ - ..	p-CH ₃ - ..
m-Cl- ..	p-OCH ₃ - ..	m-CH ₃ - ..
p-Cl- ..	m-Cl- ..	p-OCH ₃ - ..
m-F- ..	p-Cl- ..	m-OCH ₃ - ..
p-CH ₃ - ..	m-Br- ..	p-NH ₂ - ..
p-OCH ₃ - ..	m-NH ₂ - ..	p-COOCH ₃ - ..
m-OH- ..	p-NH ₂ - ..	m-COOCH ₃ - ..
p-OH- ..	m-NHCOCH ₃ - ..	p-COOH- ..
m-NH ₂ - ..	p-NHCOCH ₃ - ..	m-COOH- ..
p-NH ₂ - ..		p-COCH ₃ - ..
m-N(CH ₃) ₂ - ..		m-COCH ₃ - ..
		p-Cl- ..
		m-Cl- ..
		p-Br- ..
		m-Br- ..
		p-CN- ..
		m-CN- ..

Die Geschwindigkeit der Hydrierung wurde unter Atmosphärendruck bestimmt und die scheinbaren Aktivierungsenergien berechnet.

Die Reaktionen wurden im in Abb. 1 dargestellten, mit einem Rührer versehenen Hydrierapparat durchgeführt, und zwar für jedes Substrat bei drei bzw. vier verschiedenen Temperaturen und unter so intensiver Rührung, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Drehzahl des Rührers nicht mehr abhängig ist. In den Kolben [4] wurden das Lösungsmittel und der Katalysator, in den Dosierrichter [5] die Substratlösung eingebracht. Der Kolbeninhalt wurde mittels eines Thermostats auf eine bestimmte Temperatur erwärmt, die Luft im Apparat gegen Wasserstoff ausgetauscht und der Katalysator mit Wasserstoff vorbehandelt. Nachdem der Katalysator keinen weiteren Wasserstoff mehr aufnahm, wurde die im Dosierrichter [5] befindliche Lösung in den Kolben eingelassen. Die Menge des im Verlauf der Reaktion verbrauchten Wasserstoffes wurde an der Gasbürette [8] abgelesen.

Die Darstellung der Geschwindigkeit der Gasaufnahme in Abhängigkeit von der Zeit ergibt Kurven des aus Abb. 2 ersichtlichen Typs.

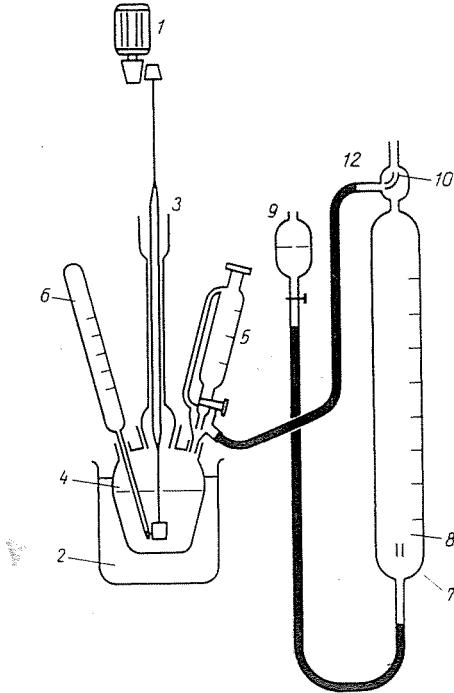


Abb. 1. Hydrierapparat

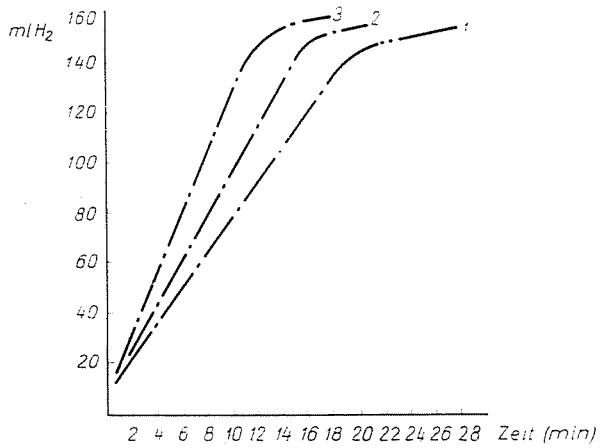


Abb. 2. Hydrierung von m-Nitranilin

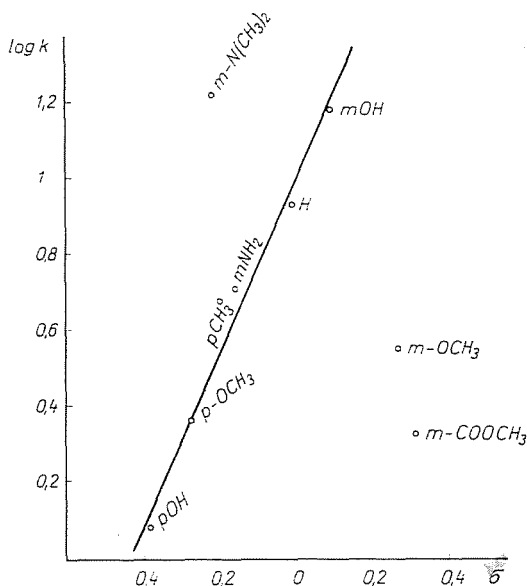


Abb. 3. Hydrierung von Acetophenon mit Raney-Nickel

Hydriergeschwindigkeit und Geschwindigkeit der Gasaufnahme wurden als gleich angenommen. Die scheinbare Aktivierungsenergie wurde auf Grund der Arrheniusschen Gleichung graphisch bestimmt:

$$\log k = \log a - \frac{\Delta H^*}{4,576 T},$$

worin k die Bruttogeschwindigkeitskonstante der Reaktion,
 T die absolute Temperatur und
 ΔH^* die scheinbare Aktivierungsenergie (E)
 bedeuten.

Der präexponentielle Faktor (A) wurde berechnet und in Abhängigkeit von der scheinbaren Aktivierungsenergie aufgetragen (Abb. 4).

Hydrierung des Acetophenons

Die Acetophenonderivate wurden mit Raney-Nickel-Katalysator in Isopropylalkohol bei 36, 40 und 46 °C hydriert. Das Verhältnis von Katalysator zu Substrat betrug 1 g Raney-Nickel zu 0,01 Mol Acetophenonderivat. Unsere Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die für mit Halogenen

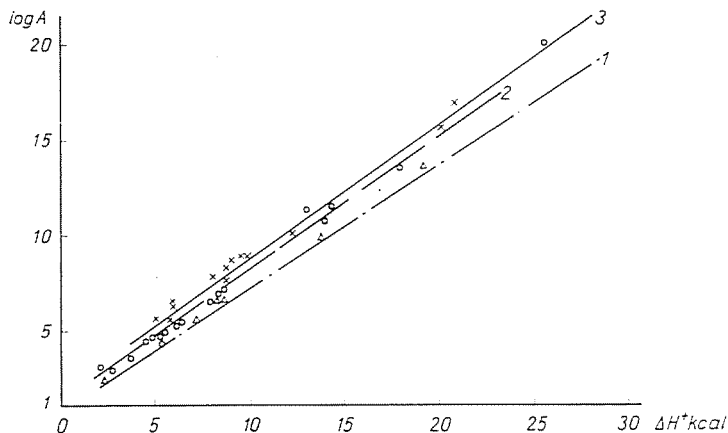


Abb. 4. Kompensationseffekt bei der Hydrierung von Acetophenon- (1), Nitrobenzol- (2) und Zimtsäurederivaten (3)

substituierte Acetophenonderivate erhaltenen Ergebnisse waren nicht auswertbar, weil zugleich mit der Hydrierung eine Abspaltung des Halogens erfolgt.

Tabelle 1

Hydrierung der Acetophenonderivate

Substituentengruppe	log k (36 °C)	ΔH^* kcal/mol	log A
-H	0,903	7,7	6,01
p-OH	0,079	—	—
m-OH	1,182	1,5	1,80
p-OCH ₃	0,355	13,2	9,15
m-OCH ₃	0,555	—	—
m-NH ₂	0,740	—	—
m-COOCH ₃	0,332	19,2	13,30
m-N(CH ₃) ₂	1,212	7,3	6,03

Hydrierung der Zimtsäure

Die Hydrierung der Zimtsäure bzw. der meta- und para-substituierten Derivate dieser Verbindung wurde in Dioxan mit auf Knochenkohle aufgebrachtem Palladium als Katalysator durchgeführt. Die Geschwindigkeit der Hydrierung wurde im Temperaturbereich von 15 bis 40 °C bei vier Temperaturen bestimmt. Das Katalysator-Substrat-Verhältnis betrug 0,1 g einer 30% Palladium enthaltenden Knochenkohle zu 0,01 Mol Zimtsäure.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2
Hydrierung der Zimtsäurederivate

Substituentengruppe	log k (30 °C)	ΔH^* kcal/mol	log A
-H	1,412	5,6	5,45
m-OH	1,079	6,00	5,42
m-CN	1,352	22,30	17,54
m-OCH ₃	1,380	9,76	7,86
m-Cl	1,362	8,98	7,86
p-Cl	1,161	11,50	9,42
m-Br	1,072	8,49	7,23
p-Br	1,462	20,00	14,63
m-NH ₂	1,613	6,09	6,02
p-NH ₂	1,447	6,11	5,88
m-NH-CO-CH ₃	1,487	8,15	7,39
p-NH-CO-CH ₃	1,471	9,35	8,25

Hydrierung des Nitrobenzols

Nitrobenzol bzw. dessen para- und meta-Derivate wurden mit Pd-Knochenkohlen-Katalysator in Isopropylalkohol hydriert. Die Geschwindigkeit der Hydrierung wurde bei vier Temperaturen (zwischen 30 und 50 °C) bestimmt. Das Katalysator-Substrat-Verhältnis betrug 0,2 g einer 30 Gew.-% Pd enthaltenden Knochenkohle zu 0,002 Mol Nitrobenzol.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3
Hydrierung der Nitrobenzolderivate

Substituentengruppe	log k (32 °C)	ΔH^* kcal/mol	log A
-H	1,087	2,4	
p-CH ₃	0,800	12,5	9,75
p-OCH ₃	1,009	3,2	3,25
p-OH	0,996	15,9	12,29
p-NH ₂	0,875	5,6	5,02
p-CO ₂ CH ₃	0,917	13,2	10,35
p-COOH	0,930	25,4	18,93
p-COCH ₃	1,117	4,6	4,44
p-Cl	1,081	5,7	5,14
p-Br	0,843	7,5	6,21
p-CN	1,042	32,7	25,51
m-CH ₃	0,808	4,9	4,28
m-OCH ₃	0,977	5,0	4,56
m-OH	0,952	4,9	4,52
m-NH ₂	0,986	6,9	5,80
m-CO ₂ CH ₃	0,960	8,0	6,62
m-COOH	0,847	13,7	10,78
m-COCH ₃	1,117	4,4	4,30
m-Cl	1,095	4,4	4,25
m-Br	0,855	2,3	2,64
m-CN	1,765	1,8	2,60

Diskussion der Ergebnisse

Die Gültigkeit der Hammett-Gleichung bei heterogen-katalytischen Prozessen

Es wurde schon mehrmals versucht, den bei Reaktionen von kernsubstituierten aromatischen Verbindungen in homogener Phase im allgemeinen gültigen Hammett-Zusammenhang auch bei heterogenkatalytischen Prozessen anzuwenden. MAY und Mitarbeiter [25] stellten fest, daß diese Beziehung bei der Krackung von 1,1-Diaryläthanen ($[\text{C}_6\text{H}_4\text{X}]_2\text{CHCH}_3$) an Kaolin als Katalysator gültig ist. Zu ähnlichen Folgerungen kam KRAUS [26] bei der Dehydratisierung von 1-Phenyläthanolen an Al_2O_3 -Katalysatoren. Beide Autoren haben die Wirkung von verhältnismäßig wenigen (je 6) Substituenten untersucht. Hinsichtlich der in flüssiger Phase ablaufenden heterogenkatalytischen Reaktionen fand nur SCHMONINA [27] die Gültigkeit der Hammett-Beziehung im Falle der katalytischen Hydrierung von Nitrobenzol in 50%igem Alkohol an Pt-Katalysatoren bestätigt. Im Gegensatz dazu ist nach zahlreichen Literaturangaben die Hammett-Gleichung bei heterogenkatalytischen Reaktionen in flüssiger Phase nicht gültig [5, 9, 28, 29, 30].

Die folgenden Bedingungen müssen z. B. erfüllt sein, wenn die Hammett-Gleichung bei heterogen-katalytischen Reaktionen gültig sein soll.

1. Die heterogen-katalytischen Reaktionen bestehen aus mehreren Teilschritten (z. B. Gasabsorption, verschiedene Diffusionsprozesse, Adsorptionsvorgänge, Oberflächenreaktionen), die teils physikalischer, teils chemischer Natur sind und alle geschwindigkeitsbestimmend sein können. Es liegt auf der Hand, daß die Gültigkeit der Hammett-Gleichung nur dann zu erwarten ist, wenn die Elektronendichte der reagierenden Gruppe bei dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ins Gewicht fällt. Die Elektronendichte der funktionellen Gruppe des reagierenden Moleküls kann jedoch nur dann eine Rolle spielen, wenn die chemische Oberflächenreaktion, die Adsorption oder die Desorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, d. h., wenn die Elektronen des Katalysators und des Substratmoleküls in unmittelbare Wechselwirkung treten.

2. Die für homogene Reaktionen ermittelten Hammett-Konstanten gelten nur dann auch für entsprechende heterogen-katalytische Reaktionen, wenn der Reaktionsmechanismus in beiden Fällen der gleiche ist. Diese Bedingung ist in vielen Fällen nicht erfüllt, weil z. B. bei der Adsorption auch die Elektronen des aromatischen Ringes mit der Oberfläche des Katalysators in Wechselwirkung treten können und somit die Elektronenstruktur des reagierenden Moleküls wesentlich von der im nichtadsorbierten Zustand abweichen kann. Das ist z. B. der Fall, wenn Ketone oder Aldehyde mit irgendeinem aromatischen Ring in homogener Phase (z. B. mit Aluminiumisopropylat) und in einer anderen Versuchsreihe heterogenkatalytisch reduziert werden. Im letzteren Falle kann durch die am heterogenen Katalysator auftre-

tende Adsorption die Elektronendichte der reagierenden Gruppe sowohl unmittelbar als auch mittelbar infolge der Wechselwirkung zwischen aromatischem Ring und Oberfläche verändert werden, und zwar im Vergleich zu der bei homogenen Reaktionen vorliegenden Elektronendichte.

3. Eine weitere Voraussetzung für die Gültigkeit der Hammett-Gleichung ist, daß kein Substituent vorliegen darf, der eine sterische Hinderung verursachen könnte. Bei heterogenkatalytischen Prozessen spielen nämlich sterische Faktoren eine größere Rolle als bei homogenen.

Außerdem ist natürlich dafür zu sorgen, daß das Bild nicht durch Vergiftung des Katalysators undurchschaubar wird, und es ist sicherzustellen oder wenigstens anzunehmen, daß sich Aktivität und Selektivität des Katalysators während der Versuchszeit nicht ändern.

Aus dem Gesagten ist zu ersehen, um wieviel komplizierter die Frage der Gültigkeit der Hammett-Gleichung bei heterogen-katalytischen Reaktionen im Vergleich zu homogenen Prozessen ist. Trotz allem, wenn ein solcher Zusammenhang sicher nachweisbar wäre, so ergäben sich daraus wertvolle Informationen über den Mechanismus der katalytischen Reaktion, und deshalb ist die Untersuchung dieser Frage gerechtfertigt.

Bewertung

Die katalytische Hydrierung von meta- und para-substituierten Derivaten von Acetophenon, Zimtsäure und Nitrobenzol wurde mit dem Ziel untersucht, festzustellen, ob die Hammett-Gleichung gültig ist. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme und die scheinbare Aktivierungsenergie des Prozesses wurden bestimmt und der präexponentielle Faktor der Arrheniuschen Gleichung berechnet.

Die Reaktion verlief in bezug auf alle Substrate nach nullter Ordnung. Wird die Geschwindigkeit der Hydrierung der drei Substrate und ihrer Derivate miteinander verglichen, so fällt auf, daß die Geschwindigkeit der Reduktion der Zimtsäure- und Nitrobenzolderivate verhältnismäßig wenig von der Natur der Substituentengruppen abhängt (in der Zimtsäurereihe beträgt $\log k$ 1,072–1,212, in der Nitrobenzolreihe 0,800–1,117), während bei den Acetophenonderivaten die Abhängigkeit wesentlich größer ist ($\log k$ liegt zwischen 0,079–1,212). Auf Grund dessen ist zu erwarten, daß ein Zusammenhang mit den Hammett-Konstanten nur in der Acetophenonreihe möglich ist.

Bei der katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel scheint bei 6 von insgesamt 9 untersuchten Acetophenonderivaten der Hammett-Zusammenhang gültig zu sein, da die in Abhängigkeit von den Hammett-Konstanten aufgetragenen $\log k$ -Werte auf einer Geraden liegen (siehe Abb. 3). Die Werte der *m*-OCH₃-, *m*-COOCH₃- und *m*-N(CH₃)₂-Derivate kommen nicht auf die Gerade zu liegen, d. h., daß für diese Derivate die Hammett-Gleichung nicht

gilt. Das könnte einerseits durch einen sterischen Hinderungseffekt der Gruppen, andererseits durch eine starke Adsorption der in den Gruppen enthaltenen Sauerstoff- und Stickstoffatome an der Katalysatoroberfläche erklärt werden.

Auf Grund des Obigen ist anzunehmen, daß bei der katalytischen Reduktion von Zimtsäure- und Nitrobenzolderivaten an Pd enthaltender Knochenkohle die Oberflächenreaktion nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und somit auch der Hammett-Zusammenhang nicht gültig sein kann. Unsere Ergebnisse stimmen mit den von RUZICKA und SANTROCHOVA [31] überein, die angenommen haben, daß bei der katalytischen Hydrierung mit Pd die Auflösung des Wasserstoffes im Metall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, dieser also unabhängig von der Struktur des Substratmoleküls ist. Das scheint umso wahrscheinlicher zu sein, da bei der katalytischen Hydrierung von Nitrobenzol an Pt (wo die Auflösung von Wasserstoff keine entscheidende Rolle spielt) die Gültigkeit des Hammett-Zusammenhanges festgestellt wurde. Auch bei Raney-Nickel-Katalysatoren kommt der Auflösung von Wasserstoff keine entscheidende Bedeutung zu, so daß zu vermuten ist, daß wir auch deshalb die Gültigkeit des Hammett-Zusammenhanges für solche Substituenten nachweisen konnten, bei denen keine störenden Effekte auftreten. Aus all dem geht hervor, daß bei der Reduktion mit Raney-Nickel von solchen Acetophenonderivaten, für die die Hammett-Beziehung gültig ist, die Oberflächenreaktion die Geschwindigkeit bestimmt.

Wenn der Logarithmus des präexponentiellen Faktors der Arrheniuschen Gleichung sich in gleicher Richtung wie die Aktivierungsenergie irgendeiner Reaktion verändert, handelt es sich um einen Kompensationseffekt. Bei heterogen-katalytischen Reaktionen enthält der präexponentielle Faktor die Anzahl der auf der Oberfläche der Gewichtseinheit des Katalysators befindlichen aktiven Zentren sowie die die Bildung des Oberflächenkomplexes begleitende Entropieänderung [26]. Bei der Darstellung des Logarithmus des präexponentiellen Faktors in Abhängigkeit von der scheinbaren Aktivierungsenergie wurde für jede Meßreihe eine Gerade erhalten (siehe Abb. 4), d. h., daß ein Kompensationseffekt festzustellen ist. Da in unseren Versuchen die Qualität des Katalysators und so auch die Anzahl der aktiven Zentren nahezu gleich war, ist anzunehmen, daß der Kompensationseffekt in erster Linie mit der die Bildung des Oberflächenkomplexes begleitenden Entropieänderung zusammenhängt.

Zusammenfassung

Zur Klärung der Gültigkeit der Hammett-Gleichung wurde die Hydrierung von in meta- und para-Stellung substituierten Acetophenon-, Zimtsäure- und Nitrobenzolderivaten untersucht. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme und die scheinbare Aktivierungsenergie der Prozesse wurden bestimmt und der präexponentielle Faktor der Arrheniuschen Gleichung berechnet.

Nur im Falle von Acetophenonderivaten und Raney-Nickel als Katalysator erwies sich die Hammett-Beziehung als — allerdings nur beschränkt — gültig. Bei der Hydrierung mittels Pd-Katalysatoren ist vermutlich die Absorption des Wasserstoffes im Metall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, wodurch erklärt werden kann, daß der Hammett-Zusammenhang bei keinem der Substrate gültig ist.

Bei diesen katalytischen Hydrierungen wurde ein Kompensationseffekt festgestellt.

Literatur

1. HAMMETT, L. P.: Physical Organic Chemistry New York, MacGraw-Hill, 1940. 184 o.
2. JAFFE, H. H.: Chem. Rev. **53**, 191 (1953).
3. OKAMOTO, Y.—BROWN, H. C.: J. Org. Chem. **22**, 415 (1957).
4. ADKINS, H.—ELOFSON, R. M.—ROSOW, A. G.—ROBINSON, C. C.: J. Am. Chem. Soc. **71**, 3622 (1949).
5. ROE, A.—MONTGOMERY, J. A.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 910 (1953).
6. FRANZEN, H.: J. Prakt. Chem. **97**, 61 (1918).
7. AGATA, Y.—SUGIYAMA, T.: Science (Japan) **19**, 232 (1949); C. A. **45**, 5116 (1951).
8. KINDLER, K.: Ber. **69**, 2792 (1936).
9. HERNANDEZ, L.—NORD, F. F.: Colloid Sci. **3**, 363 (1948).
10. CSÜRÖS, Z.—KÁLMÁN, V.—LENGYEL-MÉSZÁROS, Á.—PETRÓ, J.: Per. Pol. (Ch) **12**, 161 (1968).
11. CSÜRÖS, Z.—KÁLMÁN, V.—LENGYEL-MÉSZÁROS, Á.—PETRÓ, J.: Per. Pol. (Ch) **12**, 171 (1968).
12. MESCHKE, R. W.—HARTUNG, W. H.: J. Org. Chem. **25**, 137 (1960).
13. BARINOV, N. S.—TABER, A. M.—PALKOVNIKOV, B. D.—BALANDIN, A. A.: Isv. Akad. Nauk SSSR Ser. Kim. **1964**, 904.
14. SOKOLSKAJA, A. M.—BAKONOWA, E. N.—SOKOLSKI, D. V.: Dokl. Akad. Nauk SSSR **167**, 600 (1966).
15. CSÜRÖS, Z.—GÉCZY, I.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **1**, 22 (1951).
16. CSÜRÖS, Z.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **2**, 297, 369 (1952).
17. ERDEY-GRÚZ, T.—SZABÓ, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **1**, 46 (1951).
18. BALANDIN, A. A.—KLABINOWSKI, F.—PETROW, J. I.: Dokl. Akad. Nauk SSSR **139**, 377 (1961).
19. SIMÁNDI, L.—NAGY, F.: Magy. Kém. Foly. **71**, 6 (1965).
20. SCHMONINA, V. P.—ABDRAHAMANOW, A. M.: Katalititscheskie reakzii wshidkoj fase. 126. Akad. Nauk. Kasach. SSSR 1963.
21. HSIEN-CHEN-YAO—EMMETT, P. H.: J. Am. Chem. Soc. **81**, 4125 (1959).
22. SCHMONINA, V. P.—SOKOLSKI, D. V.: Kinetika i Katalis, 38 Akad. Nauk Kaz. SSSR Alma-Ata (1961).
23. SCHMONINA, V. P.—TEMNIKOWA, G. P.—SOKOLSKI, D. V.: Shurn. Obschtsch. Chim. **31**, 743 (1961).
24. SOKOLSKI, D. V.—SCHMONINA, V. P.: Shurn. Obschtsch. Chim. **26**, 1759 (1956).
25. MAY, D. R.—SAUNDERS, K. W.—KROPA, E. L.—DIXON, J. K.: Discussion Farad. Soc. **8**, 290 (1950).
26. KRAUSZ, M.: Advances in catalysis **17**, 75 (1967).
27. SCHMONINA, V. P.: Katalisatori shidkofasnoj gidrogenisazii. Akad. Nauk Kaz. SSSR. Alma-Ata 1966 pp. 78.
28. SMEJKAL, J.—FARKAS, J.: Collection Czech. Chem. Commun. **28**, 1557 (1963).

Dr. József PETRÓ	}	Budapest XI., Műegyetem rkp. 3. Ungarn
Dr. Vince KÁLMÁN		
Á. LENGYEL		
Tibor MÁTHÉ		