

118. C. Mannich und A. H. Nadelmann: Über die Hydrierung flüssiger Säure-anhydride.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. Februar 1930.)

Die Literatur über die Hydrierung organischer Säure-anhydride ist wenig umfangreich¹⁾. Besonders aus den Untersuchungen von Sabatier und Mailhe ergibt sich, daß beim Überleiten eines Gemisches von Wasserstoff und dampfförmigen Säure-anhydriden über erhitztes Nickel Reduktion erfolgt, die primär zu Aldehyd und Säure führt; sekundär entstehen weiterhin Alkohole bzw. Ester. Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit der katalytischen Hydrierung flüssiger bzw. gelöster Säure-anhydride. Als Katalysator diente stets Palladiumschwarz, das nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz²⁾ bereitet war.

Essigsäure-anhydrid ist schon bei Zimmer-Temperatur und gewöhnlichem Druck, allerdings recht langsam, hydrierbar, wobei überwiegend Aldehyd, daneben sehr wenig Essigester gebildet wird. Gestaltet man die Bedingungen energischer — $3\frac{3}{4}$ Atm. Druck, 40° —, so verläuft die Hydrierung etwas besser; über 20% der berechneten Wasserstoff-Aufnahme (auf 1 Mol. Anhydrid 1 Mol. H_2 gerechnet) sind wir indessen nicht hinausgelangt.

Viel flotter und vollständiger verläuft die Hydrierung, wenn man dem Essigsäure-anhydrid etwas Chlorwasserstoff oder Acetylchlorid zusetzt. Die Erklärung liegt offenbar darin, daß sich der Chlorwasserstoff mit dem Acetanhydrid zu Acetylchlorid und Essigsäure umsetzt, daß sodann das Acetylchlorid rasch zu Aldehyd und Chlorwasserstoff hydriert wird, welcher letzterer von neuem mit Acetanhydrid Acetylchlorid bildet. Man hydriert also in Wirklichkeit Acetylchlorid, während das Essigsäure-anhydrid als „Acceptor“ für den Chlorwasserstoff dient³⁾. Die Menge des zugesetzten Chlorwasserstoffs ist übrigens nicht gleichgültig, das Optimum liegt bei etwa 2%. Wir haben bei 40° und bei $3\frac{3}{4}$ Atm. Druck in 8 Stdn. eine Hydrierung von 93% erzielt, und dabei hauptsächlich Acetaldehyd, daneben wenig Paraldehyd und Essigester erhalten.

Die Hydrierung des Propionsäure-anhydrids verläuft ganz ähnlich wie die des Acetanhydrids.

Laurinsäure-anhydrid ist weit schwerer reduzierbar. Auch erwies sich ein Zusatz von trockenem Chlorwasserstoff zwar fördernd, aber nicht in dem Maße wie bei den niederen Säure-anhydriden. Als Lösungsmittel hat sich Dekalin besonders bewährt. An Reaktionsprodukten treten

¹⁾ A. 148, 249, 257 [1868]. — Chem. Weekblad 4, 191 [1907]. — Bull. Soc. chim. France [4] 1, 829 [1907]. — Compt. rend. Acad. Sciences 145, 18 [1907]. — Ann. Chim. Phys. [8] 16, 76 [1909].

²⁾ B. 54, 123 [1921].

³⁾ Es ist von uns auch der Versuch gemacht worden den bei der Hydrierung flüssiger Säure-chloride frei werdenden und den Katalysator schädigenden Chlorwasserstoff durch tertiäre Basen zu binden, um so zu Aldehyden zu gelangen. Bei Verwendung von Benzoylchlorid, Dimethyl-anilin und Palladium setzt die Hydrierung bei 100° flott ein. Man erhält jedoch nicht Benzaldehyd, sondern Leukomalachitgrün. Ersetzt man das Dimethyl-anilin durch Dimethyl-*p*-toluidin, so entsteht zwar Benzaldehyd, aber nur wenig, da der meiste Wasserstoff zur Hydrierung des Dimethyl-*p*-toluidins verbraucht wird.

Laurinaldehyd oder ein neu aufgefundenener kristallisierter polymerer Laurinaldehyd auf, sowie zwei bimolekulare kristallinische Körper von den Bruttoformeln $C_{24}H_{50}O$ und $C_{24}H_{48}O$. Von diesen erwies sich der erstere als Dilauryläther, während die Struktur des zweiten trotz vieler Mühe nicht aufgeklärt werden konnte. Man erhält diese Reduktionsprodukte sowohl bei der Hydrierung ohne als auch mit Zusatz von Chlorwasserstoff, nur ist das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte jeweils verschieden. Die Ausbeute an Laurinaldehyd war stets gering. Meist überwog der Dilauryläther, dessen Struktur durch Aufspaltung zu 1-Brom-dodekan mittels Bromwasserstoff-Eisessigs aufgeklärt wurde. Die Beobachtung, daß Säure-anhydride bis zu Äthern hydriert werden können, scheint neu zu sein.

Beschreibung der Versuche.

Hydrierung von Acetanhydrid.

1. 60 g Acetanhydrid wurden mit 3 g Palladiumschwarz bei 40° und $3\frac{3}{4}$ Atm. Druck 7 Stdn. mit trockenem Wasserstoff geschüttelt. Die Aufnahme betrug etwa 2100 ccm (auf Normalbedingungen umgerechnet), d. h. 16% eines Mols. Durch sorgfältige Destillation wurden erhalten: bis 50° übergehend 4 g (Acetaldehyd), zwischen $50-90^{\circ}$ 1 g (hauptsächlich Essigester).

2. Mit 2% Chlorwasserstoff: 60 g Acetanhydrid, in dem 1.2 g trockner Chlorwasserstoff gelöst war, wurden mit 3 g Palladiumschwarz bei Zimmer-Temperatur und $3\frac{3}{4}$ Atm. Druck hydriert. Nach Aufnahme von 6 l wurde die Temperatur auf 40° gesteigert. Die Wasserstoff-Aufnahme betrug nach 8 Stdn. etwa 12 l (= 93% eines Mols). Die vom Katalysator abfiltrierte Flüssigkeit wurde mit 4.8 g feinpulverisiertem Kaliumacetat $2\frac{1}{2}$ Stdn. in der Maschine zur Befreiung von Chlorwasserstoff geschüttelt. Als dann wurde die Flüssigkeit, ohne Kaliumacetat und Kaliumchlorid zu entfernen, wiederholt mit Fraktionierkolonne destilliert. Man erhielt folgende niedere Fraktionen: I. bis 40° 18 ccm (Acetaldehyd), II. $40-85^{\circ}$ 1 ccm (hauptsächlich Essigester). In den höheren Fraktionen befand sich etwas Paraldehyd.

Darstellung von Laurinsäure-anhydrid.

175 g Laurinsäure werden mit 265 g Acetanhydrid in Bombenröhren 6 Stdn. auf 180° erhitzt. Nach Abdestillieren des Acetanhydrids und der Essigsäure steigert man die Temperatur zur Entfernung unveränderter Laurinsäure im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe auf 180° . Den Rückstand destilliert man im Hochvakuum und fängt die Hauptfraktion ab 160° (1 mm) gesondert auf. Ausbeute: 125 g = 75% d. Th. Das so gewonnene Laurinsäure-anhydrid ist eine schneeweiße Masse vom Schmp. 44° .

Hydrierung von Laurinsäure-anhydrid.

1) in Dekalin: Die Lösung von 38 g Laurinsäure-anhydrid in 95 g Dekalin wurde mit 2 g Palladiumschwarz bei 40° und $3\frac{3}{4}$ Atm. Druck hydriert. Beim Nachlassen der Hydrierungs-Geschwindigkeit wurde die Temperatur bis auf 120° gesteigert. Die Aufnahme betrug in $6\frac{1}{2}$ Stdn. 980 ccm (= 44% eines Moles).

Die vom Katalysator abfiltrierte Flüssigkeit wurde einer wiederholten sorgfältigen Destillation im Vakuum unterworfen. Eine zwischen 85° und 165° bei 18 mm aufgefangene Fraktion von 5.4 g lieferte bei tagelangem Schütteln ihrer ätherischen Lösung mit Natriumbisulfit 4.85 g Laurinaldehyd-Natriumbisulfit. Die Fraktion Sdp.₁₈ 165–180° bestand aus fast reiner Laurinsäure.

Der bei dieser Temperatur nicht übergehende feste Rückstand (10 g) enthielt beträchtliche Mengen unverseifbarer Anteile. Sie wurden in der Weise isoliert, daß der Rückstand mit 120 ccm *n*/₂-alkohol. Kalilauge verseift und die neutralisierte Lösung darauf eingedampft wurde. Die hinterbleibende, gründlich getrocknete Masse wurde sodann 3-mal mit Petroläther ausgekocht. Dieser hinterließ 3.3 g eines festen, gelblichen Rückstandes; seine Lösung in 22 ccm Äther schied etwa 1 g Krystalle aus, die nach der Reinigung bei 69° schmolzen und unten als Körper C₂₄H₄₈O beschrieben werden. Die ätherische Mutterlauge lieferte beim Verdunsten einen weichen, mit Krystallen durchsetzten Rückstand. Durch Waschen mit eiskaltem Pentan gelang es, etwa 1 g Krystalle vom Schmp. 32.5° zu isolieren, die unten als Dilauryläther beschrieben werden.

2) in Dekalin bei Gegenwart von Chlorwasserstoff: Die Lösung von 50 g Laurinsäure-anhydrid in 115 g Dekalin wurde unter Zusatz von 0.59 g trockenem Chlorwasserstoff und von 2.8 g Palladiumschwarz bei 40° und 3³/₄ Atm. Druck hydriert. Beim Nachlassen der Wasserstoff-Aufnahme wurde die Temperatur bis auf 60° gesteigert. Nach 7 Stdn. waren 2000 ccm aufgenommen. Erneute Zugabe von 0.8 g Katalysator bewirkte in weiteren 7 Stdn. nochmals die Aufnahme von 300 ccm Wasserstoff, insgesamt 2300 ccm (= 77% eines Moles).

Die Flüssigkeit wurde vom Katalysator abfiltriert und 4-mal mit je 20 ccm Wasser geschüttelt, bis das abfließende Waschwasser Kongopapier nicht mehr bläute. Das Reaktionsprodukt wurde dann getrocknet und wiederholt im Vakuum fraktioniert. Die Fraktion vom Sdp.₁₁ 85–164° (4 g) lieferte beim Schütteln ihrer ätherischen Lösung mit Natriumbisulfit 0.55 g Laurinaldehyd-Bisulfit. Der hochsiedende, bis 190° bei 11 mm nicht übergehende Anteil (12.7 g) bestand zu reichlich ⁴/₅ aus nicht verseifbaren Anteilen. Die ähnlich wie im vorstehenden Versuch durchgeführte Aufarbeitung lieferte 1.45 g des Körpers C₂₄H₄₈O vom Schmp. 69° und 6.7 g Dilauryläther.

Laurinaldehyd.

Der aus der Bisulfit-Verbindung durch Destillation mit Soda-Lösung abgeschiedene Laurinaldehyd vom Sdp.₁₁ 124–126° erstarrt in Eis. Sein Semicarbazon schmilzt bei 102.5–103.5°, das hellgelbe *p*-Nitrophenylhydrazon bei 90°, das Oxim bei 76–77°.

Polymerer Laurinaldehyd: Läßt man Laurinaldehyd an der Luft stehen, so scheiden sich alsbald Krystalle ab. Kleine Mengen von Mineralsäuren beschleunigen den Vorgang. Man krystallisiert so lange aus 50 Tln. Alkohol oder 10 Tln. Äther um, bis die Reaktion mit fuchsin-schwefliger Säure ausbleibt. Polymerer Laurinaldehyd bildet geruchlose Krystallrosetten oder gekrümmte Nadelchen vom Schmp. 57°.

4.688 mg Subst.: 13.400 mg CO₂, 5.45 mg H₂O.

[C₁₅H₂₄O]_n. Ber. C 78.18, H 13.13. Gef. C 78.0, H 13.0.

Der polymere Aldehyd ist sehr stabil. Durch Erhitzen, durch Destillation mit Wasserdampf, selbst durch Erwärmen mit verd. oder konz. Schwefelsäure ist eine Depolymerisation nicht zu erzielen. Bei der Destillation im Hochvakuum (0.1 mm) geht die Substanz fast völlig unzersetzt bei 238—242° über und erstarrt sofort in der Vorlage. Erst die Destillation im Hochvakuum mit wenig Phosphorpentoxyd führt Depolymerisation zu Laurinaldehyd herbei.

Dilauryläther

krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 32.5°. Im Hochvakuum (0.15 mm) siedet er unzersetzt bei etwa 175°.

4.635 mg Sbst.: 13.800 mg CO₂, 5.93 mg H₂O.

C₂₄H₄₀O. Ber. C 81.26, H 14.22. Gef. C 81.2, H 14.3.

α-Brom-dodekan.

4 g Dilauryläther werden mit 20 ccm Bromwasserstoff-Eisessig (33% HBr) im Bombenrohr 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Die anfangs homogene Lösung scheidet etwa 5 ccm eines hellbraunen Öles ab, dessen Hauptanteil bei Hochvakuum-Destillation (0.2 mm) bei 92—93° übergeht. Das Laurylbromid ist bei 0° noch flüssig, erstarrt aber in Kochsalz-Eis-Kältemischung zu sternförmig gruppierten Nadeln.

3.850 mg Sbst.: 1.242 mg Br.

C₁₂H₂₄Br. Ber. Br 32.08. Gef. Br 32.26.

Mit Silberacetat setzt sich das Bromid bei längerem Kochen in alkohol. Lösung zu dem bei 148° (10 mm) siedenden, in einer Kältemischung erstarrenden Essigsäure-laurylester⁴⁾ um.

Körper C₂₄H₄₈O.

Die Substanz, deren Struktur nicht aufgeklärt werden konnte, bildet glänzende, gekrümmte Krystallnadeln vom Schmp. 69°. Zum Umlösen ist besonders Äther geeignet.

4.936 mg Sbst.: 14.805 mg CO₂, 6.05 mg H₂O. — 4.551 mg Sbst.: 13.580 mg CO₂, 5.55 mg H₂O.

C₂₄H₄₈O. Ber. C 81.73, H 13.72. Gef. C 81.8, 81.6, H 13.7, 13.7.

Der Körper wird auch bei stundenlanger Einwirkung weder von alkohol. Kalilauge, noch von Eisessig-Bromwasserstoff angegriffen. Bei Acetylierungsversuchen mit siedendem Acetanhydrid und Natriumacetat bleibt er unverändert. Metallisches Natrium wirkt auf die Benzol-Lösung der Substanz nicht ein. Mit Carbonyl-Reagenzien (Semicarbazid, Phenylhydrazin, *p*-Nitrophenylhydrazin) war die Substanz nicht zur Umsetzung zu bringen. Eine Reduktion gelang weder mit Natrium und Alkohol, noch durch katalytische Hydrierung mit Palladium unter Druck. Auch Thionylchlorid reagiert nicht.

⁴⁾ B. 16, 1719 [1883].