

HANS MUSSO und KARL FIGGE

Notiz zur Hydrierung von Säureanhydriden

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen
(Eingegangen am 12. Dezember 1961)

Bei der Hydrierung von Chinonen wurde aus Löslichkeitsgründen gelegentlich Acetanhydrid als Lösungsmittel verwendet, wobei nach Aufnahme der für das Chinon berechneten Wasserstoffmenge der Gasverbrauch langsam weiterging¹⁾. Daraufhin hydrierten wir reines Acet- und Propionsäure-anhydrid mit braunem Palladiumoxyd/Bariumsulfat, Palladium-Mohr und Platinoxid²⁾ bei Raumtemperatur und Normaldruck und analysierten die Reaktionsprodukte gaschromatographisch.

Mit Palladium werden dabei langsam und, bezogen auf die Wasserstoffaufnahme, in guter Ausbeute der entsprechende Aldehyd und die Säure gebildet; der Alkohol tritt nur in geringer Menge auf. Mit Platinoxid erhält man neben der Säure hauptsächlich den Alkohol und jetzt den Aldehyd als Nebenprodukt. Die Aldehyde wurden gravimetrisch als 2,4-Dinitro-phenylhydrazone und durch Titration mit Natriumhydrogensulfid bestimmt. Die Alkoholmenge ermittelte man aus dem Gaschromatogramm und der Differenz zwischen Wasserstoffverbrauch und Aldehydausbeute.

Experimentelle Einzelheiten bei der Hydrierung von Säureanhydriden

Katalysator	Acet-anhydrid	Zeit Stdn.	Moll. H ₂		Aldehyd-2,4-DNP-Hydraxon		Alkohol % d. Th.
			Moll. Anhydr.	mg	% d. Th.	% d. Th.	
3.92 g Pd/BaSO ₄	2.86 g	120	0.59	774	78	20	
5.42 Pd-Mohr	1.94	192	0.20	386	84	15	
3.80 PtO ₂	0.96	336	0.36	15.7	2.7	80	
4.25 PtO ₂	1.98	144	0.14	5.9	2.4	80	
Propionsäure-anhydrid							
7.55 g Pd/BaSO ₄	4.67 g	120	0.12	400	90	10	

Mit einem Palladium-Katalysator gelingt die Hydrogenolyse von Benzyläthern³⁾; R. KUHN und H. J. HAAS⁴⁾ erhielten aus Phenol in saurer Lösung Cyclohexanon, ohne daß die C=O-Doppelbindung merklich angegriffen wurde. Dagegen zeigten R. McCrindle, K. H. Overton und R. A. Raphael⁵⁾ kürzlich, daß bei der Hydrierung substituierter Bernsteinsäureanhydride mit Platin-Katalysatoren zuerst eine C=O-Doppelbindung des Anhydrids zum Hydroxy-lacton abgesättigt wird. Ob bei der Hydrierung von Acetanhydrid mit Palladium bevorzugt die C—O-Einfachbindung geöffnet wird, oder die Hydrierung zum Aldehydhydrat-acetat führt, das in den Aldehyd und Essigsäure zerfällt, und lediglich die Weiterhydrierung des Aldehyds zum Alkohol langsamer erfolgt als mit Platin, soll hier nicht entschieden werden.

¹⁾ H. MUSSO, K. FIGGE und D. BECKER, Chem. Ber. **94**, 1107 [1961].

²⁾ Alle Katalysatoren wurden von der Degussa, Hanau/Main, bezogen.

³⁾ W. H. HARTUNG und R. SIMONOFF, Org. Reactions, Vol. 7, S. 263; John Wiley, New York 1953.

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **611**, 57 [1958].

⁵⁾ Proc. chem. Soc. [London] **1961**, 313.