

# Über das Verhalten von gesättigten Lactonen bei der katalytischen Hydrierung

(Vorläufige Mitteilung)

Von

F. WESSELY, A. MÜNSTER und SHIUH WANG

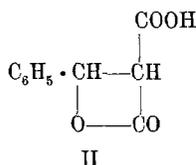
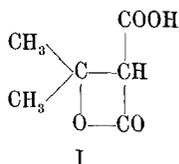
Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium Wien

(Eingegangen am 12. 7. 1937. Eingesandt zur Sitzung am 14. 10. 1937)

Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten haben wir uns mit dem Verhalten von gesättigten Lactonen bei der katalytischen Hydrierung beschäftigt. Wir berichten hier über unsere bisherigen Versuche an  $\beta$ -Lactonen.

Uns interessierte die Frage, ob oder unter welchen Umständen der  $\beta$ -Lactonring bei der Hydrierung aufgespalten wird. Die bisherigen Versuche haben gezeigt, daß entweder, wie z. B. beim Lacton der  $\beta$ -Oxyisopropyl-malonsäure I gar keine Einwirkung zu beobachten ist, oder daß, wie wir es am Fall der  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -propiolacton- $\alpha$ -carbonsäure II gefunden haben, eine unseres Wissens noch nicht beobachtete Spaltung eintritt. Bei der unter milden Bedingungen (Palladiummoor, Methylalkohol, Zimmertemperatur, kein Überdruck) durchgeführten katalytischen Hydrierung von II werden nämlich sehr rasch 2 Mol Wasserstoff aufgenommen und es bilden sich aus dem Lacton quantitativ je 1 Mol Toluol und Malonsäure.  $\text{II} \xrightarrow{2\text{H}_2} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 + \text{CH}_2(\text{COOH})_2$ .

Wir sind damit beschäftigt, noch andere Lactone in dieser Richtung zu untersuchen, um die konstitutionellen Momente, die zu dieser Spaltung nötig sind, genauer kennen zu lernen, da sich nur so genauere Angaben über den vermutlichen Reaktionsmechanismus werden machen lassen.



## Experimenteller Teil.

Das Lacton I wurde nach OTT<sup>1</sup>, II nach A. MICHAEL und N. WEINER<sup>2</sup> dargestellt.

### Hydrierungsversuche.

a) Das Lacton I nahm in Methylalkohol mit Palladiummohr als Katalysator auch in tagelangen Versuchen keinen Wasserstoff auf. Das Ausgangsmaterial wurde unverändert wiedergewonnen.

b) 1. Titration des rohen Hydrierungsproduktes von Lacton II.

0·1995 g Lacton II wurden in 20 cm<sup>3</sup> absolutem gegen Phenolphthalein neutralem Methylalkohol gelöst und in der früher beschriebenen Apparatur<sup>3</sup>, die das Abfiltrieren des Katalysators unter Luftabschluß erlaubt, hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme<sup>4</sup> wurden 10 cm<sup>3</sup> der vom Katalysator abgetrennten Lösung titriert.

10 cm<sup>3</sup> Lösung enthaltend 0·09975 g des Lactons verbrauchten in der Kälte 10·6 cm<sup>3</sup> 1/10 n NaOH Äquiv.-Gew. Gef. 94·1.

0·1749 g des nichthydrierten Lactons verbrauchten 9·09 cm<sup>3</sup> 1/10 n NaOH.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. Äquiv.-Gew. (1 saure Gruppe) 192·5.

Gef. „ (1 „ „ ) 192.

Nach der Hydrierung ist also eine zweite saure, in der Kälte mit Alkali titrierbare Gruppe nachweisbar. Die Methylalkohollösung roch nach der Hydrierung deutlich nach Toluol, zu dessen Isolierung der folgende Versuch angestellt wurde.

### 2. Isolierung des Toluols.

0·5 g Lacton II wurden in Eisessig mit Palladiummohr bei Zimmertemperatur hydriert. Es wurden sehr rasch genau 2 Mol Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Filtrat unter Kühlung mit wenig Wasser und festem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und das entstandene Toluol mit Wasserdampf übergetrieben. Nach dem Abheben in einer Kapillarpipette und Trocknen über Natrium wurde das Toluol durch seinen Sdp. 110·5° identifiziert.

<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. **401** (1913) 151.

<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 680.

<sup>3</sup> Mh. Chem. **68** (1936) 319 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **145** (1936) 539.

<sup>4</sup> Unter Berücksichtigung des Eigenverbrauches der Katalysation wurden 2 Mol H<sub>2</sub> aufgenommen.

### 3. Isolierung der Malonsäure.

2 g Lacton II wurden in Methanol mit Palladiummohr wie oben hydriert. Nach der Filtration des Katalysators wurde im Vakuum zur Trockene verdampft und der Rückstand mit 10  $cm^3$  absolutem Methanol und HCl-Gas verestert. Nachher wurde die methylalkoholische Salzsäure in viel kaltes Wasser gegossen, mit Äther extrahiert und dieser mit  $Na_2CO_3$ -Lösung gewaschen. Der Rückstand der Ätherlösung wurde mit 2 Mol Anilin auf  $210^\circ$  erhitzt. Nach dem Umlösen aus Alkohol schmolz das erhaltene Anilid bei  $224^\circ$  und ergab mit dem Dianilid der Malonsäure keine Depression.