

Eine π -Dien-Eisentricarbonyl-Komplexverbindung als ein öllöslicher Hydrierungskatalysator

von Ikuei OGATA und Akira MISONO

(Eingegangen am 26. Februar, 1964)

Das π -C₁₈-Dien-carbonsäure-ester-eisentricarbonyl, welches immer bei der Hydrierung des als Fettsäurezusammensetzung Diensäure enthaltenden Öles mit Eisenpentacarbonyl entsteht und bisher für ein Nebenprodukt oder für einen Zwischenkörper im Hydrierungsvorgang gehalten wurde,¹⁾ erwies sich, dass es als ein aktiver Katalysator mit grösserer Aktivität als Eisenpentacarbonyl selbst auf die Hydrierung der CC-Doppelbindung von ungesättigten Fettsäureestern wirkt und sich selbst dabei allmählich—in der Monoen-Körper-Hydrierung ziemlich schneller—zersetzt.

Jeder Versuch wurde mit der einem 0.4~0.8 Gew. % metallischen Eisen entsprechenden Komplexverbindung, welche durch die in der letzten Arbeit²⁾ berichtete Methode hergestellt wurde, in einem kleinen Edelstahlautoklaven durchgeführt. Das Reaktionsprodukt wurde zur Entfärbung in Äther mit Salzsäure (1:1)

geschüttelt, und seine Fettsäurezusammensetzung wurde als Methylester durch Gaschromatographie gemessen. Einige Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Bei geeigneten Reaktionsbedingungen verlief die Hydrierung ziemlich selektiv und die Umwandlung von Dien-Körpern, besonders von Konjugierter, in Monoen war bevorzugt. Dabei trat im Vergleich zu Arbeiten mit Festkatalysator verhältnismässig geringfügige Transisomerisierung ein. Als Eigentümlichkeit des homogenen Katalysators waren die Selektivität und die Geschwindigkeit bei der Hydrierungsreaktion davon unabhängig, ob die Probe als Methylester oder als Glycerid zu der Reaktion verwendet wurde. Freie Fettsäuren dagegen, die unter den Versuchsbedingungen kein Komplex bilden, wurden nicht reduziert und verhalten sich wie ein Katalysatorgift, wie es bereits bei der Hydrierung mit Eisenpentacarbonyl bemerkt wurde. Andererseits wurde aber reines Methyloleat hydriert,³⁾

1) A. Misono, I. Ogata und F. Funami, *J. Japan Oil Chemists' Soc. (Yukagaku)*, **13**, 21 (1964).

2) I. Ogata und A. Misono, *Diese Bulletin*, **84**, 439 (1964).

3) I. Ogata, unveröffentlicht.

TABELLE I. VERSUCHSERGEBNISSE*1

| Ausgangsstoff | DHCO-Me*2 | | Baumwollsaat- Öl | | Leinöl | Walöl | Methyloleat |
|---|-----------|-------------|---------------------|-------------|-------------|-----------|-------------|
| Autoklavenfüllung, g | | | | | | | |
| Öl od. Ester | 2.34 | 2.50 | 2.39 | 2.28 | 27.55 | 34.43 | 2.47 |
| Komplex | 0.15 | 0.11 | 0.08 | 0.07 | 1.42*3 | 1.74 | 0.13 |
| Wasserstoffdruck, kg/cm ² bei 20°C | | | | | | | |
| Anfang | 29.8 | 35.0 | 30.0 | 30.0 | 100 | 29.2 | 30.0 |
| End | 23.8 | 30.1 | 27.1 | 27.2 | 86 | 10.8 | 26.1 |
| Temperature, °C | 190 | 180 | 190 | 190 | 190 | 190 | 190 |
| Reaktionszeit, Min*4 | 120 | 195 | 90 | 90 | 95 | 170 | 125 |
| Absorbiertes | | | | | | | |
| Wasserstoff, cm ³ | 175 | 146 | 90 | 87 | 1060 | 1205 | 110 |
| Analyse der Produkte | | | | | | | |
| Fettsäureaufbau, % | | | | | | | |
| C ₁₆ | 1.7 | 1.7 (2.9) | 22.7 | 24.5 (25.0) | 6.5 (4.6) | | 7.4 (7.6) |
| C ₁₈ | 15.8 | 8.1 (1.6) | 6.3 | 5.9 (2.0) | 8.0 (6.4) | *5 | 63.5 (2.1) |
| C ₁₈ F ₁ | 78.5 | 77.4 (7.3) | 65.0 | 63.3 (18.0) | 37.2 (21.6) | | 29.1 (84.1) |
| C ₁₈ F ₂ (nonkonj.) | 4.0 | 12.8 (57.7) | 6.0 | 6.3 (55.0) | 20.3 (15.2) | | 0.0 (6.2) |
| C ₁₈ F ₂ (konj.) | 0.0 | 0.0 (30.5) | — | — | — | | — |
| C ₁₈ F ₃ | — | — | — | — | 28.0 (52.2) | | — |
| Jod-Z. (Wijs) | — | — | — | — | 134 (178) | 78 (120) | — |
| trans-Isomer (Gew.%) | 35 | 40 (>50)*6 | 28 | 28 (Spur) | 17 (Spur) | 24 (Spur) | — |
| Smp. (°C)*7 | 18 | 8 (<0) | 33 | 8 (—) | 7 (<0) | 23 (13) | 39 (<0) |

*1 Die Zahl in Klammern gibt die Zahl des Ausgangsöles.

*2 Methyllestergemisch von Fettsäuren des dehydrierten Rizinusöl.

*3 Reinheit 60%.

*4 Bis die Wasserstoffaufnahme geschwindigkeit abnimmt.

*5 Identisch mit Ausgangsstoff. Nur die länger kettigen, hochungesättigten wurden reduziert.

*6 Der cis-trans-Konjugierte wurde nicht berechnet.

*7 Durch JOCS Official Method Cc 4—25 gemessen.

obgleich unter den gleichen Umständen auch keine Komplexbildung beobachtet wurde. Das System, welches das im gesättigten Fettsäure-ester und unter Wasserstoffatmosphäre durch thermische Zersetzung von Eisencarbonylen erzeugte kolloidale Eisen enthält, zeigte keine katalytische Aktivität für die Hydrierung.

Zur Aufklärung dieses Ergebnisses können wir vermuten, dass die Bildung von π -Dien-eisentricarbonyl-Komplex keine notwendige Voraussetzung für die weitere Hydrierungsreaktion ist, sondern dass der Komplex in ein Eisencarbonylradikal wie $\text{Fe}(\text{CO})_3$ dissoziiert, das auch aus Eisenpentacarbonyl in beschrän-

kten Zuständen erzeugt werden könne und alsbald ins unbekannte aktive Eisencarbonyl-wasserstoffradikal wie $\text{HFe}(\text{CO})_3^{4)}$ übergehen und die Hydrierung verursachen werde. Der Reaktionsmechanismus mit freien Säure ist noch nicht klar.

*Technische Fakultät
Institut für Technische Chemie
Universität Tokio
Hongo, Tokio*

4) T. A. Mannuel, *J. Org. Chem.*, **27**, 3941 (1962).