

82% d. Th. Sie wurden in der üblichen Weise identifiziert und auch die freie Oxalsäure daraus gewonnen.

Aus dem Filtrat entfernte man mit Kohlendioxyd den Barium-Rest, dampfte im Vakuum ein, löste wieder in 5 ccm 13.3-n. NH_3 und zog 6-mal mit Chloroform aus. Dessen Rückstand löste man fast ganz in kaltem Äther, verdampfte wieder, nahm in wenig Methanol auf, versetzte mit reichlich Aceton und destillierte bis auf 5 ccm ab. Bei längerem Stehen krystallisierten wasserklare, derbe, rechtwinklige Prismen und meist abgeschrägte, auch 8-seitige Tafeln.

Verlust bei 120°, 15 mm: 0.0—1.4%. — 0.0903 getr. Sbst.: 0.2300 g CO_2 , 0.0680 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ (262). Ber. C 68.70, H 8.39, N 10.7. Gef. C 68.46, H 8.37, N 10.4.

Der Körper schmilzt im Vakuum bei 216—218° farblos, erstarrt beim Abkühlen wieder. Er ist in Wasser und den Alkoholen sehr leicht löslich, reagiert stark basisch.

In Wasser war $[\alpha]_D^{25} = -0.63^\circ \times 200/1.025 \times d = -123^\circ/d$.

Das (Di)Perchlorat kam aus Säure in kurzen oder längeren domatischen Säulen, häufig von 5-seitigem Umriß, es ist in Wasser oder 2-n. Säure leicht löslich.

204. W. Schrauth, O. Schenck und K. Stickdorn: Über die Herstellung von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen durch Hochdruck-Reduktion von Fettstoffen.

[Aus d. Hauptlaboratorium d. Deutsche Hydrierwerke A.-G., Rodleben/Berlin.]

(Eingegangen am 8. April 1931.)

Die katalytische Hydrierung von Fettsäuren und Fettsäureestern (Glyceriden), die sogenannte Fett-Härtung, hat die Absättigung der Doppelbindungen ungesättigter Fettstoffe durch Wasserstoff zum Ziel. Hierbei wird der in der Regel flüssige Aggregatzustand des Ausgangsmaterials aufgehoben, und es entstehen feste, erst bei höheren Temperaturen schmelzbare Endprodukte, die jedoch ihren Fettsäure- bzw. ester-artigen Charakter nicht verloren haben. Als Katalysatoren verwendet man bei diesem Hydrierungsprozeß in der Regel fein verteilte Metalle oder deren Oxyde, Carbonate u. dgl., vornehmlich Nickel und Kupfer, aber auch Mischprodukte, die neben Nickel gleichzeitig auch Kupfer, Kobalt, Mangan u. a. enthalten können. Der bei dem Prozeß angewandte Wasserstoff-Druck wird relativ niedrig gehalten, es genügen schon wenige, in der Regel 3—15 Atm., um die Reaktion in kurzer Zeit ablaufen zu lassen. Die Reaktions-Temperatur soll 180—200° nicht überschreiten, da die Hydrierungsprodukte anderenfalls einen unangenehmen Geruch und Geschmack annehmen und zum wenigsten für Nahrungszwecke nicht mehr verwendbar sind.

Schon im Jahre 1928 hat nun der eine von uns, abweichend von diesem Verfahren, gefunden, daß bei der Behandlung von Fettstoffen mit Wasserstoff unter hohem Druck und bei hohen Temperaturen nicht nur eine Absättigung etwa vorhandener Doppelbindungen erfolgt, daß vielmehr bei Verwendung von Fettsäureestern eine Spaltung des Moleküls stattfindet, dergestalt, daß auch die Carboxylgruppe der veresterten Fettsäuren eine Reduktion erfährt. Der gleiche Reduktions-

prozeß konnte dann auch bei Verwendung freier Fettsäuren beobachtet werden¹⁾.

Je nach den äußeren Bedingungen und je nach der Art des angewandten Katalysators werden so Kohlenwasserstoffe oder Alkohole in reiner Form oder in Form ihrer Gemische erhalten. Bei einem Druck auch bis zu 200 Atm. und bei Verwendung von Nickel als Katalysator entstehen bei Temperaturen über 350° beispielsweise Kohlenwasserstoffe mit der Kohlenstoff-Anzahl der als Ausgangsmaterial angewandten Fettsäuren, bei Verwendung von Kupfer unter ca. 200 Atm. Druck und bei Temperaturen, die 320° im allgemeinen nicht wesentlich überschreiten, die den Fettsäuren entsprechenden Alkohole.

Auch Misch-Katalysatoren, wie sie ähnlich bei der Methanol-Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff gebräuchlich sind, z. B. Kupferchromat, Zink-Kupferchromat, Nickel-Kupfer-Zinkat, oder gewisse Salze der Molybdänsäure u. a., wirken in gleicher Weise, je nach den angewandten Bedingungen teils Alkohol, teils Kohlenwasserstoff bildend. Die Anwendung von Temperaturen von etwa 400° hat jedoch bisher in allen Fällen zu Kohlenwasserstoffen geführt, die vorzugsweise auch bei Drucken unter 100 Atm. entstehen. Entscheidend für den Charakter der Endprodukte sind daher gewisse Schwellenwerte der Temperatur und des Druckes, und zwar unterhalb des Druck-Schwellenwertes und oberhalb des Temperatur-Schwellenwertes zugunsten der Kohlenwasserstoff-Bildung und umgekehrt zugunsten der Bildung von Alkoholen. Diese Schwellenwerte sind jedoch für die einzelnen Katalysatoren verschieden und auch von dem Charakter der angewandten Fettstoffe abhängig.

Unter Berücksichtigung dieses ist aber die Reaktion, wie es scheint, mit jeder beliebigen Fettsäure und jedem Fettsäure-ester durchführbar, so daß je nach dem Charakter des angewandten Fettstoffes alle Alkohole mit gerader Kohlenstoffzahl vom Hexylalkohol an bis herauf zum Myricylalkohol aus natürlichen Fetten und Wachsstoffen gewonnen werden können. Aber auch Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffzahl, wie die Pelargonsäure oder die Undecylsäure u. a., sind als solche oder in Form ihrer Ester dem genannten Reduktionsprozeß zugänglich, und schließlich können auch fettaromatische Carbonsäuren nach diesem Verfahren in die entsprechenden primären Alkohole, z. B. Phenyl-essigsäure in β -Phenyl-äthylalkohol, überführt werden. Inwieweit es möglich ist, auch andersartige, beispielsweise cyclische Carbonsäuren, wie die Naphthensäuren, durch Hochdruck-Reduktion in die entsprechenden Alkohole zu verwandeln, unterliegt derzeitiger Prüfung. Anscheinend macht der Schwefelgehalt dieser Stoffe eine besondere Vorreinigung, gegebenenfalls über giftfesten Katalysatoren, erforderlich.

Das beschriebene Verfahren ist seit einiger Zeit in den technischen Großbetrieb überführt worden. An den hierfür erforderlichen Arbeiten waren vornehmlich die HHrn. Dipl.-Ing. Balitzki und Dr. Böttler beteiligt.

Wir sehen uns zu dieser Publikation veranlaßt, weil zwischenzeitlich auch in der amerikanischen Fachpresse Versuche veröffentlicht wurden, die sich auf die Reduktion zunächst allerdings nur von Äthylestern einiger weniger

¹⁾ vergl. Patentanmeldung D 56471 IV/12 o vom 30. VIII. 1928 und D 56488 IV/12 o vom 4. IX. 1928.

Carbonsäuren beziehen²⁾, und weil auch in Deutschland, teilweise im Einverständnis mit uns³⁾, teilweise unabhängig von unseren Untersuchungen⁴⁾, dieser Mitteilung entsprechende Arbeiten aufgenommen wurden.

Aus dem vorliegenden Akten-Material ergibt sich jedoch, daß die Notwendigkeit hohen Druckes und höherer Temperaturen bei der praktischen Durchführung des beschriebenen Verfahrens zuerst von uns erkannt worden ist.

Beschreibung der Versuche.

Für die Versuche bei Drucken bis zu 100 Atm. wurde ein von unten beheizter, stehender Rühr-autoklav von 4 l Inhalt benutzt. Die Temperatur-Messung erfolgte durch ein gewöhnliches Thermometer, das sich in einem eingelassenen Thermometer-Stutzen befand. Für die Versuche bei höheren Drucken fanden zwei in waagerechter Lage rotierende Stahlbomben mit einem Fassungsvermögen von 4 l Verwendung. Als Heizung dienten hier zwei parallele Reihen von Gasflammen, der Gesamtapparat war in ein Gehäuse aus Chamottesteinen eingebaut. Kleinere Versuche wurden in Hochdruck-Schüttel-autoklaven ausgeführt, die aus einem Chrom-nickel-stahlrohr hergestellt, durch Aufsetzen eines Flanschen-Verschlusses aus Edelstahl mit Weicheisenring-Dichtung geschlossen wurden. Die Armaturen (Manometer, Ventil und Thermometer-Stutzen) waren am Verschluß-Deckel angebracht. Die Temperatur-Messung erfolgte wie bei den oben erwähnten Stahlbomben durch Thermo-elemente. Der verwendete Wasserstoff war sogenannter Kontakt-Wasserstoff, der in bekannter Weise aus Wassergas und Wasserdampf auf katalytischem Wege erhalten war.

A. Hydrierung von Fettsäure-estern und freien Fettsäuren zu Kohlenwasserstoffen.

Dodekan aus Laurinsäure-methylester: 200 g Laurinsäure-methylester wurden mit 20 g eines Nickel-Katalysators versetzt, der durch Auffällen von basischem Nickelcarbonat auf Kieselgur hergestellt war und einen Nickelgehalt von 20% aufwies. Bei einem Anfangsdruck von 122 Atm. wurde nach dem Anheizen im Laufe von 27 Min. die Temperatur von 340° bei einem Druck von 279 Atm. erreicht. Bei weiterem Aufheizen auf 370° fiel der Druck auf 268 Atm., um dann beim Weiter-erhitzen auf 390° wiederum auf 278 Atm. zu steigen. Das vom Katalysator abfiltrierte Öl wurde zwecks Entfernung saurer oder verseifbarer Anteile mit Alkali behandelt und dann in Petroläther aufgenommen. Durch mehrfache Fraktionierung wurden 120 g Dodekan vom Sdp.₁₇ 100–102° gewonnen.

Kohlenwasserstoffe aus Kokosöl: 400 g Kokosöl wurden in der Hochdruck-Bombe in Gegenwart von 40 g eines Nickel-Kupfer-Katalysators, der die beiden Metalle zu gleichen Teilen in Form ihrer basischen Carbonate enthielt, der Hydrierung unterworfen. Anfangsdruck 120 Atm., Temp. 350°, Enddruck 215 Atm. Dauer der Hydrierung 3½ Stdn. Nach dem Erkalten konnte eine Druck-Abnahme von 38 Atm. gegenüber dem Anfangsdruck festgestellt werden. Nach dem Absaugen des Katalysators ergab sich ein wasserhelles, flüssiges Reaktionsprodukt von schwachem angenehmem Geruch. Die Destillation lieferte 270 g eines bei 12 mm Hg zwischen 60° und

²⁾ vergl. Adkins u. Folkers: The Catalytic Hydrogenation of Esters to Alcohols, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1095 [1931].

³⁾ H. Th. Böhme A.-G., Chemnitz (Sa.). (W. Normann).

⁴⁾ J.-G. Farbenindustrie A.-G., Patentanmeldung B. 122 821 IVa/120 vom 20. XI. 1925.

200⁰ siedenden Produktes, das noch geringe Mengen saure und verseifbare Substanzen enthielt. Säurezahl (S.-Z.) 11.5, Verseifungszahl (V.-Z.) 34.6.

Die Nebenprodukte wurden mittels Kalilauge in bekannter Weise entfernt. Das zurückbleibende, hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen bestehende Gemisch wies die Acetyl-Verseifungszahl (A.-V.-Z.) 43 auf, ein Zeichen, daß ein kleiner Teil auch hydroxylhaltiger Substanzen entstanden war.

Kohlenwasserstoffe aus hydriertem Spermtran: Gereinigter Spermtran (Spermacetöl) wurde unter 100 Atm. Druck in Gegenwart eines Nickel-Katalysators bei 180⁰ hydriert. 400 g des entstandenen, in der Hauptsache aus Hexadecyl- und Oktadecylestern der Palmitin- und Stearinsäure bestehenden Produktes wurden im Rühr-autoklaven unter einem Druck von 40–58 Atm. 2¹/₂ Stdn. bei 300–350⁰ mit Wasserstoff behandelt. Der gleichzeitig verwandte Katalysator enthielt 20% Nickel, auf Kieselgur niedergeschlagen und bei ca. 300⁰ vorreduziert. Die nach dem Erkalten abgelesene Wasserstoff-Aufnahme betrug 28 Atm. Das nach dem Entfernen des Katalysators erhaltene Produkt besaß weder Säure- noch Verseifungszahl (V.-Z. des gehärteten Ausgangsmaterials 137) und eine Acetyl-Verseifungszahl von 5.3. Sdp.₁₅ 149–190⁰ unter Hinterlassung eines geringfügigen Rückstandes. Aus dem Kohlenwasserstoff-Gemisch konnten nach mehrmaligem Fraktionieren 65 g des höchst siedenden Anteils, Oktadekan, in reiner Form vom Sdp.₁₅ 180–183⁰ erhalten werden. Schmp. 27⁰.

Ein ähnliches Ergebnis wurde beim Ersatz des Nickel-Kieselgur-Katalysators durch einen vorreduzierten Misch-katalysator erhalten, der neben Nickel-, Kupfer- und Mangan-oxidul enthielt.

Dodekan aus Laurinsäure: 40 g Laurinsäure wurden in der beschriebenen Weise und in Gegenwart von 4 g eines Kupfer-Kieselgur-Katalysators im Schüttel-autoklaven mit Wasserstoff behandelt. Der Katalysator enthielt 20% Kupfer in Form des basischen Carbonates. Anfangsdruck 130 Atm. Temperatur 390⁰. Bei 300⁰ sank der Druck während des weiteren Heizens innerhalb 4 Min. von 272 auf 242 Atm., um dann bei der Endtemperatur wieder 270 Atm. zu erreichen. Versuchsdauer 60 Min. Die erhaltene wasserhelle Flüssigkeit siedete ohne Rückstand bei 16 mm Hg zwischen 95 und 125⁰; S.-Z. 1.7, V.-Z. 6.3, A.-V.-Z. 10.5. Durch nochmalige Fraktionierung wurden 22 g Dodekan vom Sdp.₁₇ 98–101⁰ erhalten.

Oktadekan aus Stearinsäure: In der gleichen Weise wurde Stearinsäure zu Oktadekan reduziert. Als Katalysator diente ein chromat-haltiger Kupfer-Katalysator, der durch Auffällen von ca. 20% Kupfer auf Kieselgur mittels Soda und Kaliumchromat erhalten wurde. 40 g Stearinsäure und 4 g Katalysator ergaben, im Schüttel-autoklaven mit Wasserstoff erhitzt, bei etwa 350⁰ und 280 Atm. ein fast neutrales, rein weißes Reaktionsprodukt, das beim Erkalten erstarrte. Durch 2-malige Destillation wurden 30 g Oktadekan vom Sdp.₂₀ 185–187⁰ erhalten; Schmp. 26–28⁰.

B. Hydrierung von Fettsäure-estern und freien Fettsäuren zu Alkoholen.

Dodecylalkohol aus Laurinsäure-methylester: 40 g Ester wurden mit 4 g eines bei 400⁰ vorreduzierten Zink-Kupferchromat-Katalysators der Hydrierung unterworfen. Der Katalysator wurde erhalten durch Einwirkung überschüssigen Natriumbichromats auf 2 Tle. Zinkoxyd und 1 Tl. Kupfer-

oxyd. Anfangsdruck 145 Atm., Temperatur 325°. Zwischen 305° und 325° ging der Druck, der während des Anheizens auf 290 Atm. gestiegen war, auf 272 Atm. zurück, um dann diesen Stand beizubehalten. Die Reaktion dauerte 16 Min., der Gesamtversuch 36 Min. Aus dem erhaltenen Reaktionsprodukt konnten nach Verseifung des unveränderten Methylesters 10.5 g reinen Dodecylalkohols vom Sdp.₁₈ 145–148° und dem Schmp. 21–22° erhalten werden. Eine dem Dodekan entsprechende Fraktion wurde nicht beobachtet.

Decylalkohol aus Caprinsäure-methylester: 40 g Ester, 4 g Kupfer-Kieselgur-Katalysator (vergl. Vers. 4). Anfangsdruck 150 Atm. Temp. 325°, Beginn der Hydrierung bei 300°. Der Druck fiel während der Dauer von 9 Min. von 285 auf 250 Atm. In dem bei der Destillation des wasserhellen Reaktionsproduktes erhaltenen Vorlauf konnte der frei gewordene Methylalkohol durch eine glühende oxydierte Kupferspirale qualitativ nachgewiesen werden. Nach Entfernung des Verseifbaren durch Alkali ergab das Hydrierungsprodukt durch 2-malige Fraktionierung 15 g Decylalkohol vom Sdp. 228–232°; A.-V.-Z. 272.

Fettalkohole aus Kokosöl: 40 g Kokosöl wurden in Gegenwart von 4 g Kupferchromat-Kieselgur-Katalysator (vergl. Vers. 5) mit Wasserstoff im Schüttel-autoklaven behandelt. Anfangsdruck 145 Atm. Reaktions-Temperatur nicht über 305°. Beginn der Hydrierung bei 285°. Reaktions-Dauer 20 Min. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde eine wasserhelle, klare Flüssigkeit von angenehmem Geruch erhalten. V.-Z. 9.05, A.-V.-Z. 238.30. Das Produkt destillierte völlig neutral bei 17 mm Hg zwischen 70° und 215° nahezu rückstandsfrei.

Das gleiche Ergebnis konnte mit dem Kupfer-Kieselgur-Katalysator aus Versuch 4 erzielt werden, jedoch war in diesem Falle bei Verwendung der gleichen Hydrier-apparatur eine Temperatur-Steigerung um weitere 30° erforderlich.

Octylalkohol aus Caprylsäure: 30 g Caprylsäure und 4 g Kupfer-Kieselgur-Katalysator (vergl. Vers. 4) wurden im Schüttel-autoklaven der Hydrierung unterworfen. Anfangsdruck 130 Atm. Temperatur bis zu 340°, Druckabnahme von 230 auf 195 Atm. innerhalb von 6 Min. Das angenehm riechende Reaktionsprodukt hatte die A.-V.-Z. 254.6. Nach mehrmaligem Fraktionieren wurden 18 g reiner Octylalkohol vom Sdp. 195–197° erhalten.

Oktadecylalkohol aus Stearinsäure: 40 g reine Stearinsäure und 4 g Zink-Kupferchromat-Katalysator (vergl. Vers. 6) wurden im Schüttel-autoklaven mit Wasserstoff bei 325° behandelt. Reaktionsdruck 280 Atm. Die fraktionierte Destillation lieferte 31 g Oktadecylalkohol vom Sdp.₁₅ 208–212°. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 58–59°.
