

323. Otto Schmidt: Die katalytische Hydrierung der Carboxylgruppe in organischen Verbindungen, insbesondere solchen höheren Molekulargewichts.

(Eingegangen am 10. Juli 1931.)

Vor kurzem haben die HHrn. W. Schrauth, O. Schenck und K. Stickdorn über die Herstellung von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen durch Hochdruck-Reduktion von Fettstoffen berichtet¹⁾. Da ich die Reduzierbarkeit der Carboxylgruppe in Fettstoffen durch katalytische Hydrierung sowohl bei gewöhnlichem, wie bei erhöhtem Druck bereits 3 Jahre vor den genannten Autoren und somit als erster gefunden habe²⁾, so möchte ich zu der obengenannten Arbeit Stellung nehmen, um so mehr, als die Schlußfolgerung, die die Verfasser aus ihren Arbeiten ziehen, daß es nämlich praktisch nur bei hohen Drucken und höheren Temperaturen gelingt, die Carboxylgruppe zu reduzieren, mit den Ergebnissen meiner Arbeiten nicht übereinstimmt.

In Wirklichkeit gelingt die Überführung der Carboxylgruppe in die Alkohol- bzw. die Methylgruppe, genau wie die Härtung von Fettsäureestern sowohl unter Druck als auch ohne Anwendung von Druck ganz glatt, wenn man nur genügend aktive Katalysatoren verwendet. Für die Laboratoriums-Darstellung ist die drucklose Hydrierung in der Gasphase der bequemste Weg, da geeignete Hochdruck-Apparate mit intensiver Rührung vielfach nicht zur Verfügung stehen. Natürlich kommen für die Hydrierung in der Gasphase in erster Linie leichter flüchtige Verbindungen in Frage, als welche z. B. die Ester höherer Fettsäuren mit niedrigen Alkoholen sehr geeignet sind. Diese lassen sich z. B. bei Temperaturen, die um 300° liegen, mit aktiven Kupfer-Kontakten glatt in der Carboxylgruppe hydrieren. Auf diesem für die Darstellung im kleinen Maßstab besonders geeigneten Weg läßt sich z. B. der Oktadecylalkohol aus Ölsäure-äthylester in guter Ausbeute erhalten. Die Temperaturen liegen im allgemeinen höher als bei der Fett-Hydrierung. Bei besonders energischen Reaktions-Bedingungen geht die Alkoholgruppe in die Methylgruppe über.

Die Reaktion:



verläuft im Sinne des oberen Pfeiles unter Volumverminderung, und es ergibt sich somit aus einfachen thermodynamischen Gründen, daß das Gleichgewicht sich bei Anwendung von Druck im Sinne des nach rechts gerichteten Pfeiles verschiebt.

Die Höhe der für die Hydrierung in der flüssigen Phase anzuwendenden Drucke richtet sich nach der Natur des Ausgangsmaterials. Als Katalysatoren haben sich u. a. die von mir zusammen mit H. Ufer bereits früher gefundenen Methanol-Kontakte bewährt. Es sind dieselben, die dann auch Hr. Schrauth und seine Mitarbeiter benutzen³⁾, und die durch verschiedene

¹⁾ B. 64, 1314 [1931].

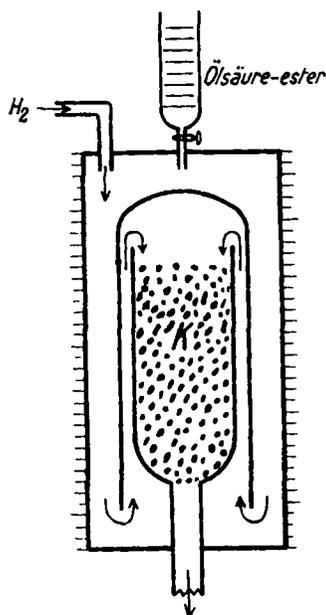
²⁾ Patent-Anmeldung B. 122821 vom 20. November 1925.

³⁾ B. 64, 1316 [1931].

französische und englische Patente inzwischen bekannt geworden sind^{4) 5)}. Für die Kupfer-Kontakte verwendet man zweckmäßig Temperaturen um 300°, während z. B. die Kobalt-Kontakte bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (ca. 230°) sehr vorteilhaft arbeiten. Im übrigen hängt es vom Einzelfall ab, ob man sich für das Arbeiten mit oder ohne Druck entscheidet.

Die katalytische Hydrierung der Carboxylgruppe in organischen Verbindungen höheren Molekulargewichts galt lange Zeit als ein unausführbares Problem. Zwar gelingt, wie Christiansen schon vor längerer Zeit gezeigt hat⁶⁾, die katalytische Hydrierung der Carboxylgruppe von Ameisensäureestern zu Methylalkohol, aber die Ameisensäure nimmt wegen ihrer Aldehyd-Natur eine Sonderstellung ein, wie dies ja auch bei der Klassifizierung der Ameisensäure unter den Fettsäuren in den Lehrbüchern⁷⁾ immer hervorgehoben wird. Bei Estern höherer Fettsäuren und diesen selbst fehlte aber bis jetzt jeder Anhaltspunkt für die Möglichkeit einer solchen Reaktion. Ja man hätte das Eintreten derselben von vornherein für ausgeschlossen halten

müssen, ist doch kaum ein Gebiet so intensiv bearbeitet worden wie das der Fett-Härtung. Es muß daher als außerordentlich auffällig bezeichnet werden, daß es gelungen ist, die Carboxylgruppe in höheren Fettsäuren und ihren Derivaten zu hydrieren.



Hydrierung von Ölsäure-äthylester.

Der Ölsäure-äthylester wird nach Dtsch. Reichs-Pat. 349011 dargestellt. Den Kupferchromat-Katalysator gewinnt man durch Fällen einer heißen Lösung von 2 Mol. Kupferniträt in 1500 ccm Wasser mit einer Lösung von 2 Mol. Ammoniumchromat in 2000 ccm Wasser. 130 g des gut ausgewaschenen, getrockneten, fein gepulverten Kupferchromates werden mit 300 ccm kolloidaler Kieselsäure auf 1 l kleiner Glasringe aufgetragen. Die kolloidale Kieselsäure erhält man durch Dialyse einer Lösung von 100 g 30–35-proz. Wasserglas-Lösung und 45 g Ameisensäure (100-proz.) in 500 ccm Wasser.

⁴⁾ vergl. z. B. E. P. 229 715, F. P. 571 355. Dtsch. Patent-Anmeldg. B. 122821 vom 20. II. 1925.

⁵⁾ Hr. Schrauth schreibt, l. c. 1316, daß sich aus dem vorliegenden Aktenmaterial ergebe, daß die Notwendigkeit hohen Druckes und höherer Temperaturen bei der praktischen Durchführung des beschriebenen Verfahrens zuerst von ihm erkannt worden sei. Da die Anwendung von Druck bereits in meiner Patent-Anmeldung von 1925 beschrieben ist und der dort enthaltene Hinweis auf die Methanol-Herstellung auch die für diese üblichen Drucke einschließt, kann dieser Schlußfolgerung nicht beigespflichtet werden. Im übrigen möchte ich auf eine Diskussion hierüber an dieser Stelle nicht eingehen.

⁶⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 369574 vom 16. I. 1919.

⁷⁾ vergl. z. B. Richter-Anschütz, Lehrb. d. organ. Chemie, 12. Aufl., S. 306 [1928].

Die auf dem Wasserbade getrocknete Kontaktmasse bringt man in den Kontakt-
raum (K) des elektrisch geheizten Ofens. Die Führung des Wasserstoff-Ölsäure-ester-
Gemisches gewährleistet eine gleichmäßige Temperatur im Kontaktraum. Nach be-
endeter Reduktion des Kontaktes läßt man bei 270—280° den Ölsäure-äthylester im
Wasserstoffstrom zutropfen. In den gut gekühlten Vorlagen scheidet sich eine schnee-
weiße Krystallmasse ab, die zu 80—90% aus Oktadecylalkohol besteht, der ent-
weder durch fraktionierte Destillation oder durch Umkrystallisieren gereinigt wird.

Hydrierung von Ricinusöl.

200 g Ricinusöl werden mit 10 g eines Kobalt-Katalysators versetzt,
der durch Reduktion von basischem Kobaltcarbonat im Wasserstoffstrom
bei 325—350° hergestellt ist. Das Öl-Kontakt-Gemisch wird in einer 1-l-Dreh-
bombe solange mit Wasserstoff von 200 Atm. bei 220° behandelt, bis keine
Druckabnahme mehr bemerkbar ist. Das Reaktionsprodukt zeigt eine sehr
niedrige Verseifungszahl und ist farblos. Nach dem Abtrennen des Kataly-
sators durch Filtration in der Wärme wird das Produkt der Vakuum-Destilla-
tion bei ca. 15 mm Druck unterworfen.

Hierbei erhält man Oktadecylalkohol (Sdp.₁₅ 210°) in einer Ausbeute
von 17%, bezogen auf das Reaktionsprodukt, die der Menge der olefinischen
oder paraffinischen Carbonsäuren mit 18 C-Atomen im Ausgangsmaterial
entspricht. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ist Oktadekandiol
(Schmp. 65—66°, Sdp.₉ 223°), das in einer Menge von 75% des Reaktions-
produktes anfällt und aus der zugehörigen Ricinolsäure bzw. ihrem Glycerid
durch Hydrierung der Carboxylgruppe unter Erhaltung der alkoholischen
Hydroxylgruppe des Ausgangsmaterials entstanden ist.

Den HHrn. Dr. Huttner und Dr. W. Schmidt danke ich für wertvolle
Mitarbeit.

Ludwigshafen am Rhein, Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie
A.-G., im Juni 1931.

324. Hans Kautsky: Energie-Umwandlungen an Grenzflächen, II. Mitteil.¹⁾: H. Kautsky, A. Hirsch, W. Baumeister: Photo- luminescenz fluorescierender Farbstoffe an Grenzflächen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg; vorgetragen am 28. Mai 1931 auf der
Tagung des Vereins Deutscher Chemiker in Wien.]

(Eingegangen am 29. Juni 1931.)

Die 1. Mitteilung¹⁾ befaßte sich mit Energie-Übertragungen an äußerst
reaktionsfähigen Grenzflächen, die bei ihrer Oxydation selbst die wirksamen
Energie-Beträge zu Leuchtvorgängen oder chemischen Umwandlungen
liefern. Ein vereinfachter Vergleich mit biologischen Grenzflächen-Vorgängen
regte zur Synthese und Untersuchung von Systemen an, in denen wenig
reaktionsfähige Oberflächen Träger isolierter Gruppen oder Moleküle sind,
die katalytisch wirken oder die Energie absorbiertes Strahlung umzuwandeln
vermögen. Fluorescierende Farbstoffe sind in beiden Richtungen wirksam.
Sie sind ausgezeichnete Photo-sensibilisatoren, und wenn sie in Gegenwart

¹⁾ I. Mitteil.: B. 64, 1610 [1931].