

446. W. Kimura, T. Omura und H. Taniguchi: *Synthese von Alkoholderivaten der Fettreihe, I. Mitteil.: Katalytische Druck-Hydrierung der Phenyl-stearinsäure.*

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Kaiserl. Universität Kioto, Japan, Abteil. Prof. G. Kita.]

(Eingegangen am 9. November 1938.)

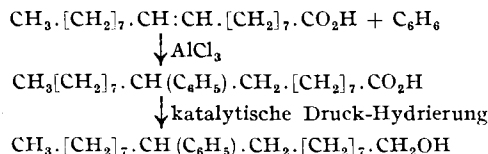
Die Herstellung höher molekularer Alkohole der Fettreihe durch katalytische Druck-Hydrierung wurde in letzter Zeit vielfach untersucht. Über die katalytische Druck-Hydrierung von solchen Verbindungen der Fettreihe, die an dem Ort einer vorher vorhandenen ungesättigten Bindung aryliert sind, finden sich jedoch im Schrifttum keine Angaben.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, eine Reihe von Alkoholderivaten der Fettreihe zu synthetisieren, die an einem inneren C-Atom der Kette einen aromatischen oder hydroaromatischen Rest tragen, und den Einfluß der verschiedenen Substituenten in der langen offenen Kohlenstoffkette auf die Eigenschaften der Fettalkohole oder deren Derivate zu untersuchen.

Die vorliegende Arbeit bringt als Modellsynthese die Reduktion der Phenyl-stearinsäure.

Im Gegensatz zu der im allgemeinen in der Fettreihe leicht durchführbaren katalytischen Hydrierung der Carboxylgruppe zur Alkoholgruppe fand bei der arylierten Fettsäure unter Anwendung von Kupferchromit-Kieselgur- oder Molybdän-Kontakten bei einem Wasserstoff-Anfangsdruck von 100 Atm. während etwa 1—1½ Stdn. bei 320—340° kaum eine Reduktion statt. Diese erfolgte jedoch sowohl bei hohem als auch bei niederem Wasserstoff-Anfangsdruck ganz glatt, wenn man zur Darstellung der Phenyl-stearinsäure durch Waschen mit konz. Schwefelsäure oder durch andere geeignete Verfahren sorgfältig entschwefeltes Benzol verwendete und so eine Vergiftung der Kontakte vermied. Bei etwa 1-stdg. Reaktionsdauer und einem Wasserstoff-Anfangsdruck von 25—100 Atm. wurde bei 300—310° unter Anwendung von Cu-Cr-Ba-Oxyd-Kontakt der Phenyl-stearylalkohol als leicht gelbliches oder farbloses zähes Öl mit angenehmem Fettalkoholgeruch erhalten.

Die Phenyl-stearinsäure wurde nach E. G. Schmidt¹⁾ durch Umsetzung von thiophenfreiem Benzol mit Ölsäure in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid und nachheriger Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure dargestellt.



Beschreibung der Versuche.

Phenyl-stearinsäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_2$: In einem mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen 3-halsigen 1-l-Rundkolben wurden 80 g Ölsäure in 450 ccm entschwefeltem Benzol gelöst, darin unter Rühren während 5 Min.

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1172 [1930]; J. Marcusson, Ztschr. angew. Chem. **33**, 234 [1920].

56 g wasserfreies Aluminiumchlorid eingetragen und das Ganze 2—3 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten wurde das rotbraune Reaktionsgemisch mit 1200 ccm Äther verdünnt, unter Rühren langsam mit 800 ccm 20-proz. Salzsäure versetzt und gründlich geschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser neutral gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und im Vak. abdestilliert. Ausb. 95 g eines dunkelroten Öls. Die rohe Phenyl-stearinsäure wurde unter 4 mm im Kohlensäurestrom fraktioniert und die bei 260—270° siedende Fraktion gesammelt. 400 g davon wurden in 500 ccm Äther gelöst, mit etwa 5 g aktiver Kohle versetzt, 30 Min. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht und über Nacht stehen gelassen. Die abfiltrierte Lösung wurde destilliert. Die gereinigte Phenyl-stearinsäure zeigte die Säurezahl 162.

Druck-Hydrierung.

In einem 250 ccm fassenden Hochdruck-Schüttel-Autoklaven wurden 25 g Phenyl-stearinsäure und 1.5 g nach der Vorschrift von R. Connor, K. Folkers und H. Adkins²⁾ dargestellter Cu-Cr-Ba-Oxyd-Katalysator mit Wasserstoff vom Anfangsdruck 25—100 Atm. bei 300—310° 1—1½ Stdn. behandelt. Das vom Katalysator befreite Produkt ist ein schwach gelbes, in der Kälte sehr schwer krystallisierbares Öl. Das bei 320—340° erhaltene Produkt ist farblos und wasserhell.

Der Phenyl-stearinalkohol wurde als das Hauptreaktionsprodukt durch Isolierung und Identifizierung des Urethanderivates nachgewiesen.

Druck-Hydrierung der Phenyl-stearinsäure.

Nr.	H ₂ -Anfangsdruck Atm.	H ₂ -Enddruck Atm.	Absorbierter H ₂ -Druck Atm.	Reduktionsprodukt		
				Ausbeute g	SZ	Acetyl- zahl
7	100	82	18	—	14.04	133.6
8	100	83	17	18	16.9	110
9	80	61	19	23	18.4	125
10	60	43	17	20	31.2	102.7
11	25	16	9	—	48.9	76.8

Zu Vers. Nr. 7 wurde gereinigte, zu den übrigen Versuchen rohe Phenyl-stearinsäure angewandt.

Der „Foundation for the Promotion of Scientific and Industrial Research of Japan“ danken wir herzlichst für die uns gewährte finanzielle Unterstützung.

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 54, 1139 [1932].