

## 6. Über die katalytische Reduktion der Carboxylgruppe aliphatischer Säuren

von A. Guyer, A. Bieler und K. Jaberg.

(I. X. 46.)

Die höhermolekularen aliphatischen Alkohole wurden bis 1930 fast ausschliesslich aus Wachsen gewonnen, in welchen sie als Alkoholkomponente und in geringen Mengen auch in freier Form vorkommen. Eine Herstellung aus den Fettsäuren mit gleicher Anzahl C-Atome war nur durch Reduktion ihrer Ester mit Natrium in absolutem Alkohol nach der Methode von *Bouveault* und *Blanc* möglich, die sich wohl für das Laboratorium, nicht aber für technische Zwecke eignete. Nachdem die höhermolekularen Alkohole, die ihrer Herkunft entsprechend gewöhnlich als Fettalkohole bezeichnet werden, zu wichtigen Zwischenprodukten der Textilhilfsmittel-Industrie wurden, bedeutete es daher einen grossen Fortschritt, als es gelang, dieselben durch katalytische Reduktion der Fette und der Fettsäuren mit Wasserstoff unter hohem Druck herzustellen.

Die ersten Arbeiten über die katalytische Reduktion der Fettsäuren wurden 1931 fast gleichzeitig<sup>1)</sup> von *Schrauth*, *Schenck* und *Stickdorn*<sup>2)</sup>, *Adkins* und *Folkers*<sup>3)</sup> und *Normann*<sup>4)</sup> veröffentlicht. Die zur selben Zeit auch durch zahlreiche Patente<sup>5)</sup> geschützten Verfahren benützten als Ausgangsprodukte die natürlichen Fette und Öle oder die aus denselben gewonnenen freien Fettsäuren und deren Ester, Salze oder Anhydride.

Vorerst waren diese Methoden nur für die Herstellung gesättigter Alkohole anwendbar, indem bei Verwendung ungesättigter Fettsäuren neben der Reduktion der Carboxylgruppe gleichzeitig die Hydrierung der Doppelbindung erfolgte; man erhielt z. B. aus Ölsäure nicht den Oleyl-, sondern den Stearylalkohol. 1937 fanden *Saurer* und *Adkins*<sup>6)</sup> jedoch Mischkatalysatoren, die eine spezifische Wirkung für die Reduktion der Carboxylgruppe aufweisen, gleichzeitig aber in bezug auf die Doppelbindungen inaktiv sind.

Die Methoden der katalytischen Reduktion der höhermolekularen Fettsäuren erfüllen heute die Anforderungen, die im Hinblick auf die

<sup>1)</sup> Über die Prioritätsfrage, die zu Diskussionen Anlass gab, vgl. *Schmidt*, B. **64**, 2051 (1931); *Schrauth*, B. **65**, 93 (1932); *Deutsche Hydrierwerke A.-G.*, Z. angew. Ch. **44**, 922 (1931).      <sup>2)</sup> B. **64**, 1314 (1931).

<sup>3)</sup> Am. Soc. **53**, 1095 (1931); **54**, 1145 (1932).      <sup>4)</sup> Z. angew. Ch. **44**, 714 (1931).

<sup>5)</sup> Diese wurden hauptsächlich der *I. G. Farben-Industrie A.G.*, den *Deutschen Hydrierwerken A.G.*, *H. Th. Böhme A.G.* und *E. I. du Pont de Nemours & Co.* erteilt.

<sup>6)</sup> Am. Soc. **59**, 1 (1937).

technische Durchführung an sie gestellt werden. Hingegen hat sich gezeigt, dass ihre Anwendbarkeit durch die Molekelgrösse der Fettsäuren in dem Sinne beschränkt ist, dass mit abnehmendem Molekulargewicht die Reduktion weniger vollständig verläuft. Laurinsäure, die Hauptkomponente des Cocosöls, kann nur unter Innehaltung der günstigsten Reaktionsbedingungen praktisch quantitativ zu Laurylalkohol reduziert werden. Die Schwierigkeiten bei der Reduktion von Säuren mit weniger C-Atomen äussern sich schon darin, dass die Patentansprüche meist nur Säuren mit 8 oder mehr C-Atomen als Ausgangsstoffe umfassen. Die niedrigmolekularen Säuren, wie Buttersäure und Essigsäure, lassen sich mit den heute üblichen Katalysatoren nur in sehr geringem Masse oder überhaupt nicht reduzieren. Der Grund hierfür liegt in dem stark sauren Charakter dieser Verbindungen, welche die Metalloxyd-Katalysatoren teilweise lösen und damit inaktiv machen. Hingegen ist eine Reduktion dieser niedrigmolekularen Säuren auf dem Wege über die neutralen Ester praktisch durchführbar.

Zwischen der Laurinsäure und der Buttersäure besteht somit eine Reihe von Fettsäuren mit 11 bis 5 C-Atomen, die einen Übergang von den leichtreduzierbaren zu den nichtreduzierbaren freien Fettsäuren darstellen. Das bis jetzt nur ungenügend bekannte Verhalten dieser Säuren gab die Veranlassung zur Ausführung der vorliegenden Untersuchungen. In diese wurden sämtliche Fettsäuren mit 12 bis 4 C-Atomen, und zwar auch diejenigen mit ungerader Zahl C-Atome einbezogen. Es sollte damit festgestellt werden, ob sich bei der Reduktion von Säuren mit gerader und ungerader Zahl C-Atome gewisse Unterschiede zeigen, wie sie sich bekanntlich nicht nur bei den Schmelzpunkten, sondern in gewissen Fällen auch im chemischen und biologischen Verhalten ergeben haben.

## Experimenteller Teil.

### Allgemeines und Apparatives.

Ausgangsmaterialien: Die Säuren mit gerader Zahl C-Atome, Laurin-, Caprin- und Caprylsäure, konnten nach bekannten Methoden aus Cocosöl gewonnen werden. Dieses wurde verseift und das Fettsäuregemisch nach Abtrennung der ungesättigten Säuren verestert. Durch fraktionierte Destillation der Ester und Verseifung derselben wurden die reinen Fettsäuren erhalten.

Als Ausgangsmaterial für die in den Naturprodukten nicht vorkommenden Säuren mit ungerader Zahl C-Atome diente das Ricinusöl. Dessen Hauptbestandteil, die Ricinolsäure, ergibt bei der Destillation unter Beobachtung gewisser Bedingungen als Hauptprodukte der Spaltung Undecylensäure  $C_{10}H_{19} \cdot COOH$ , und Oenanthol  $C_8H_{13} \cdot CHO$ . Aus der ersteren lässt sich einerseits durch katalytische Hydrierung mit Nickel die Undecansäure  $C_{10}H_{21} \cdot COOH$ , anderseits durch Abbau mit Hilfe der Alkalischmelze Pelargonsäure  $C_8H_{17} \cdot COOH$  gewinnen. Das Oenanthol lässt sich durch Oxydation in die entsprechende Säure, die Oenanthsäure  $C_8H_{13} \cdot COOH$ , überführen.

Nach den beschriebenen Methoden konnten somit alle Fettsäuren mit 7—12 C-Atomen gewonnen werden. Die übrigen niedrigmolekularen Säuren standen als Handelsprodukte in reiner Form zur Verfügung.

Untersuchung der Reaktionsprodukte: Die mittels der katalytischen Reduktion erhaltenen Reaktionsgemische bestanden aus Alkoholen, Estern, unveränderten Säuren und Kohlenwasserstoffen. Die Zusammensetzung der Gemische wurde durch Bestimmung der in der Fettchemie gebräuchlichen Kennzahlen ermittelt, und zwar ergaben: die Hydroxylzahl die den vorhandenen Alkoholen entsprechenden Hydroxylgruppen, die Esterzahl die bei der Reaktion durch Veresterung eines Teils des entstandenen Alkohols mit der freien Fettsäure gebildeten Ester, die Säurezahl die unverändert gebliebenen Fettsäuren.

Da es sich im vorliegenden Fall um einheitliche Ausgangsmaterialien handelt und keine Spaltprodukte entstehen, erlauben die Kennzahlen eine direkte Berechnung der prozentualen Zusammensetzung der Reaktionsgemische. In den nachstehenden Tabellen wird daher auf die Wiedergabe der ermittelten Kennzahlen verzichtet und nur die prozentuale Zusammensetzung der Produkte angegeben.

Apparatives: Die Durchführung der katalytischen Reduktionen erfolgte in einem heizbaren und auf einer Schüttelvorrichtung montierten Autoklaven aus V2A-Stahl für 500 Atm. Betriebsdruck. Der Autoklav war durch eine biegsame Kapillare mit einer Wasserstoff-Flasche verbunden und mit den nötigen Instrumenten für Temperatur- und Druckmessung versehen.

Der Reaktionsverlauf liess sich am besten an Hand einer Temperatur-Druck-Kurve verfolgen. Diese zeigte während der Aufheizperiode ein regelmässiges Ansteigen, dann nach Erreichung der Reaktionstemperatur zuerst einen raschen, dann einen langsamen Abfall des Druckes. Sobald bei konstanter Temperatur keine Abnahme des Druckes, also kein Wasserstoff-Verbrauch mehr erfolgte, konnte die Reaktion als beendet betrachtet werden.

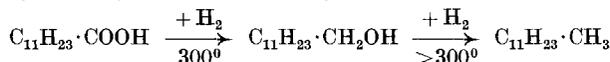
#### Die katalytische Reduktion der Laurinsäure.

Es wurden vorerst mit Laurinsäure einige Versuchsreihen durchgeführt, um die optimalen Bedingungen für die katalytische Reduktion zu ermitteln. Die Versuche erstreckten sich auf Art und relative Menge des Katalysators, Temperatur und Druck.

Unter zahlreichen für die katalytische Reduktion in Betracht kommenden Katalysatoren hatten sich für die Reduktion der höhermolekularen Fettsäuren zwei besonders geeignet: Kupferchromat und Kupferoxyd. Zur Stabilisierung derselben wird oft der Zusatz weiterer Oxyde empfohlen, auf welchen jedoch bei der vorliegenden systematischen Untersuchung vorläufig verzichtet wurde.

Diese Katalysatoren ergaben eine befriedigende Wirkung erst von einer Konzentration von 3% an, bezogen auf die Fettsäure-Menge. Bis zu einer relativen Menge von 5% steigerte sich die Wirkung noch etwas, um dann bei noch grösseren Mengen praktisch konstant zu bleiben.

Die Reduktions-Temperatur zeigte bei 300° ein ausgesprochenes Optimum. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Reduktion unvollständig, bei über 300° setzt rasch die Weiterreduktion zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen ein, wie sie bei Verwendung von nickelhaltigen Katalysatoren direkt erfolgt:



Um die Reduktion der Laurinsäure innert nützlicher Frist durchführen zu können, ist ein gewisser Wasserstoff-Druck notwendig, der ca. 250—300 Atm. beträgt. Die Höhe des Druckes hat weniger einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte, als vielmehr auf die Reaktionsgeschwindigkeit, welche mit steigendem Druck bis ca. 200 Atm. langsam, dann sehr rasch zunimmt.

Bei Anwendung der erwähnten günstigsten Reaktionsbedingungen, d. h.

5% Katalysator (Kupferchromat oder Kupferoxyd)

300° Reaktionstemperatur

250 Atm. Wasserstoffdruck

und bei einer Reaktionsdauer (inkl. Aufheizen) von 90 Min. wurden bei den gewählten Bedingungen mit Laurinsäure folgende Resultate erhalten:

Katalysator	Zusammensetzung der Reaktionsprodukte			
	Alkohol %	Ester %	Säure %	Rest %
Kupferchromat ..	91,3	6,2	0,25	2,25
Kupferoxyd .....	94,0	1,6	0,1	4,3

Die beiden Katalysatoren ergeben somit Reaktionsprodukte mit über 90% Laurylalkohol, wobei Kupferoxyd eine etwas vollständigere Reduktion bewirkt als Kupferchromat. In dem sich bei den Berechnungen ergebenden Rest ist auch der durch zu weitgehende Reduktion entstandene Kohlenwasserstoff enthalten.

Die katalytische Reduktion aller Fettsäuren mit  
12—4 C-Atomen.

Die bei der Reduktion von Laurinsäure ermittelten Reaktionsbedingungen wurden nun auch für die Reduktion der Säurereihe mit abnehmender Zahl C-Atome, Undecansäure bis Buttersäure, angewandt.

Die mit diesen Säuren erhaltenen Reaktionsprodukte waren dabei folgende:

Katalysator: Kupferchromat

Säure	Zusammensetzung der Reaktionsprodukte		
	Alkohol %	Ester %	Säure %
Laurinsäure .....	91,3	6,2	0,25
Undecansäure ....	88,0	10,7	0,35
Caprinsäure .....	79,4	15,5	0,3
Pelargonsäure ....	37,6	55,0	5,2
Caprylsäure .....	20,3	61,6	16,3
Oenanthsäure .....	6,9	50,1	33,1
Capronsäure .....	5,9	55,5	34,7
Valeriansäure ....	4,2	44,9	43,9
Buttersäure .....	0,1	27,2	61,9

Katalysator: Kupferoxyd

Säure	Zusammensetzung der Reaktionsprodukte		
	Alkohol %	Ester %	Säure %
Laurinsäure .....	94,0	1,6	0,1
Undecansäure ....	92,8	6,3	0,2
Caprinsäure .....	83,6	16,3	0,2
Pelargonsäure ....	77,2	18,9	1,6
Caprylsäure .....	83,5	15,2	0,8
Oenanthsäure .....	77,0	22,3	1,0
Capronsäure .....	40,6	51,0	7,8
Valeriansäure ....	11,4	71,6	9,8
Buttersäure .....	10,9	53,1	29,2

Die Resultate sind auch in Figur 1, welche die Reduzierbarkeit der Fettsäure in Abhängigkeit von der Molekelgrösse zeigt, graphisch dargestellt. Es ergibt sich daraus, dass ein rascher Übergang von den praktisch vollständig reduzierbaren höhermolekularen zu den nicht reduzierbaren niedrigmolekularen Säuren besteht. Dieser Übergang, in dessen Bereich ca. 3 Säuren fallen, ist indessen nicht an eine bestimmte Molekelgrösse gebunden. Er hängt vor allem von der Wahl des Katalysators ab. Die Kupferchromat- und Kupferoxyd-Katalysatoren, die sich bei der Reduktion der hochmolekularen Säuren praktisch identisch verhalten, zeigten im vorliegenden Fall deutliche Unterschiede; während der Übergang von den reduzierbaren zu den nichtreduzierbaren Säuren mit Kupferchromat im Bereich von 10—7 C-Atomen liegt, verschiebt er sich bei Anwendung von Kupferoxyd in den niedrigeren Bereich von 7—5 C-Atomen.

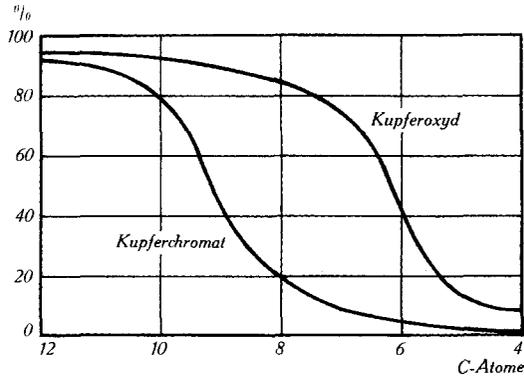


Fig. 1.

Reduzierbarkeit der Fettsäuren mit 12—4 C-Atomen in Abhängigkeit von der Molekelgrösse.

Das verschiedenartige Verhalten der Katalysatoren lässt die Möglichkeit offen, weitere säurebeständigere Katalysatoren anzuwenden, mit denen auch die Säuren mit weniger als 7 C-Atomen vollständig reduziert werden können. Entsprechende Versuche wurden mit Kupferoxyd, das durch Zusatz von Erdalkalioxyden (CaO, BaO und MgO) stabilisiert worden war, durchgeführt. Sie ergaben eine gewisse, wenn auch nicht wesentliche Erhöhung des Alkoholanteils im Reaktionsprodukt, welche sich z. B. bei Oenanthsäure auf 7% belief.

Wenn die Resultate der Versuche mit Säuren von gerader und ungerader Zahl C-Atome miteinander verglichen werden, so ergeben sich keine Anhaltspunkte, die auf ein verschiedenartiges Verhalten beider Reihen schliessen lassen.

Technisch-Chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.