

Zusammenfassung.

Es wird ein enger Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur eines Ruthenium-Katalysators, wie sie mit Hilfe der Tieftemperatur-adsorptionsmethode bestimmt werden kann, und seiner Selektivität in der Kohlenoxydhydrierung nach *Fischer-Tropsch* nachgewiesen. Die Grösse des mittleren Porenradius des Kontaktes und der Anteil an Festparaffinen im erhaltenen Syntheseprodukt zeigen einen praktisch parallelen Verlauf.

Für die Erzielung fester Synthese-Paraffine sind bei einem gegebenen Ruthenium-Katalysator grosse Poren von Vorteil, wobei natürlich durch die dadurch bedingte Oberflächenverminderung gleichzeitig eine Abnahme des Umsatzes eintritt.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

112. Über die katalytische Reduktion aliphatischer Dicarbonsäuren und ihrer Ester

von A. Guyer, A. Bieler und M. Sommaruga.

(27. IV. 55.)

Die katalytische Reduktion von aliphatischen Monocarbonsäuren zu Alkoholen ist 1931 fast gleichzeitig von *H. Adkins & K. Folkers*¹⁾, *W. Schrauth, O. Schenck & K. Stickdorn*²⁾ sowie von *W. Normann*³⁾ durchgeführt worden, wobei als Ausgangsprodukte hauptsächlich natürliche Fette oder höhermolekulare Fettsäuren benutzt worden sind. Die erstgenannten Autoren dehnten die Versuche bereits auf Dicarbonsäureester aus, indem sie Bernsteinsäure-diäthylester zu Tetramethylenglykol reduzierten. Später gelang ihnen bei Verwendung von mit Erdalkalichromaten stabilisiertem Kupfer-Chrom-Oxyd auch die Reduktion von Glutar- und Sebacinsäureestern zu den entsprechenenden zweiseitigen Alkoholen⁴⁾. Hingegen bildete sich aus Malonsäureestern n-Propylalkohol neben Propionsäureestern. In Versuchen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus erhielten *B. Wojcik & H. Adkins*⁵⁾ aus Bernsteinsäure-diäthylester neben Tetramethylenglykol durch Cyclisierung auch γ -Butyrolacton

¹⁾ *H. Adkins & K. Folkers*, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1095 (1931).

²⁾ *W. Schrauth, O. Schenck & K. Stickdorn*, Ber. deutsch. chem. Ges. **64**, 1314 (1931).

³⁾ *W. Normann*, Angew. Chem. **44**, 714 (1931).

⁴⁾ *H. Adkins & K. Folkers*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1145 (1932).

⁵⁾ *B. Wojcik & H. Adkins*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4939 (1933).

und durch Weiterreduktion Tetrahydro-furan. Nach *H. Adkins & H. Billica*¹⁾ bildeten sich beim Arbeiten mit einem grossen Überschuss von Kupfer-Chrom-Barium-Oxyd, jedoch bei niedrigerer Temperatur, aus Bernsteinsäure-, Glutarsäure- und Adipinsäureestern vorwiegend zweiwertige Alkohole.

Demgegenüber ist die katalytische Reduktion freier Dicarbonsäuren noch wenig untersucht worden. Wie *H. Adkins & K. Folkers*²⁾ feststellten, verläuft sie allgemein bedeutend langsamer als jene der Dicarbonsäureester. *B. Wojcik & H. Adkins*³⁾ erhielten bei der Reduktion von Bernsteinsäureanhydrid als Hauptprodukt γ -Butyrolacton neben Bernsteinsäure und Buttersäure, wobei der Katalysator durch Einwirkung dieser Säuren rasch inaktiv wurde.

In Versuchen von *A. Guyer, A. Bieler & K. Jaberg*⁴⁾, die sich auf die katalytische Reduktion von freien Monocarbonsäuren verschiedener Kettenlängen erstreckten, war festgestellt worden, dass die Säuren mit abnehmendem Molekulargewicht, resp. mit zunehmender Acidität, sich schwieriger zu Alkoholen reduzieren lassen. Dabei hatten sich aber deutliche Unterschiede zwischen dem Verhalten von Katalysatoren aus Kupfer-Chrom-Oxyd einerseits und Kupferoxyd andererseits in dem Sinne gezeigt, dass die letzteren bei niedrigmolekularen Säuren mit 6 bis 10 C-Atomen bedeutend bessere Resultate ergaben. Auf Grund dieser Erkenntnisse wurden die Untersuchungen von uns auf die aliphatischen Dicarbonsäuren und ihre Ester mit Ketten von 2 bis 21 C-Atomen ausgedehnt⁵⁾.

Ester der aliphatischen Dicarbonsäuren.

Die katalytische Reduktion von Dicarbonsäureestern führte bei Verwendung von Kupfer-Chrom-Barium-Oxyd als Katalysator zu den entsprechenden zweiwertigen Alkoholen als Hauptreaktionsprodukte sowie zu den einwertigen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen als Nebenprodukte. Die Art der erhaltenen Reaktionsprodukte war stark von der Temperatur abhängig, wie am Beispiel der Reduktion von Azelainsäure-diäthylester ersichtlich ist (Tab. 1). Die Höhe des Wasserstoffdruckes und die Menge des Katalysators beeinflussten den Verlauf der Reduktion weniger stark.

Vergleichende Untersuchungen an Dicarbonsäureestern mit fünf und mehr Kohlenstoff-Atomen haben ergeben, dass die für die Bildung des zweiwertigen Alkohols günstigste Temperatur mit zunehmender Kettenlänge bis zu einem Wert von ca. 300° ansteigt.

¹⁾ *H. Adkins & H. R. Billica*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3121 (1948).

²⁾ *H. Adkins & K. Folkers*, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1095 (1931).

³⁾ *B. Wojcik & H. Adkins*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4939 (1933).

⁴⁾ *A. Guyer, A. Bieler & K. Jaberg*, Helv. **30**, 39 (1947).

⁵⁾ *M. Sommaruga*, Riduzione catalitica degli acidi bicarbossilici liberi ed esterificati.

Tabelle 1.

Katalytische Reduktion von Azelainsäure-diäthylester bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur °C	Reaktionsprodukte in Mol-Prozenten		
	Nonamethylen-glykol	n-Nonylalkohol	Nonan
270	75,3	0	0
300	93,6	0	0
350	58,0	36,4	0
400	9,1	71,4	14,6

Andererseits nimmt die erforderliche, auf das Gewicht des Esters bezogene Katalysatormenge mit zunehmender Kettenlänge ab. Die entsprechenden Werte für Glutarsäure- bis Undekandicarbonsäure-diäthylester sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Katalytische Reduktion der Dicarbonsäureester mit 5 bis 13 C-Atomen.

Diäthylester der	Temperatur °C	Katalysator Gewichts- prozent	Glykole im Reaktions- produkt Mol-Prozent
Glutarsäure	275	9	93,2
Adipinsäure	285	8	94,1
Pimelinsäure	290	8	93,8
Korksäure	300	8	93,5
Azelainsäure	300	5	93,6
Sebacinsäure	300	5	94,2
Nonandicarbonsäure .	300	5	94,9
Dekandicarbonsäure .	300	5	95,6
Undekandicarbonsäure.	300	5	95,6

Als selektiver Katalysator für die Reduktion von Dicarbonsäureestern eignet sich am besten das mit Bariumchromat stabilisierte Kupfer-Chrom-Oxyd, während der nicht stabilisierte Katalysator die Weiterreduktion der zweiwertigen zu den einwertigen Alkoholen begünstigt.

Die Dicarbonsäureester mit fünf und weniger C-Atomen ergeben neben den Glykolen auch cyclische Reaktionsprodukte. Aus Glutarsäure-diäthylester bildet sich bei Temperaturen über 290° neben dem zweiwertigen Alkohol auch Tetrahydro-pyran, aus Bernsteinsäure-diäthylester in analoger Weise Tetrahydro-furan. Bei der Reduktion von Malonsäureestern wird, wie bereits oben erwähnt, die Bildung von n-Propylalkohol bevorzugt, während Oxalsäureester den normalen Reaktionsverlauf wie die höhermolekularen Dicarbonsäureester zeigen und in Äthylenglykol übergeführt werden.

Freie aliphatische Dicarbonsäuren.

Die hochmolekularen Dicarbonsäuren lassen sich bei Anwendung von Kupfer-Chrom-Barium-Oxyd als Katalysator vollständig zu den Glykolen reduzieren. Bei Säuren mit weniger als 14 C-Atomen vermindert sich die Umsetzung zu Glykolen, während die Bildung von Estern zunimmt. Niedrigmolekulare Dicarbonsäuren werden nicht zu den Glykolen reduziert, sondern teilweise zu Oxycarbonsäuren, welche unter Wasserabspaltung in esterartige Kondensationsprodukte übergehen. Die letzteren können mit frischem Katalysator zu den Glykolen reduziert werden. Die Reduzierbarkeit der Dicarbonsäuren mit abnehmender Kettenlänge, bzw. zunehmendem saurem Charakter geht aus den in Tabelle 3 zusammengestellten Resultaten hervor.

Tabelle 3.

Katalytische Reduktion von Dicarbonsäuren mit Kupfer-Chrom-Barium-Oxyd
als Katalysator.

Dicarbonsäure	Reaktionsprodukte in Mol-Prozenten	
	Glykole	Ester
Korksäure	0	62,0
Azelainsäure	0	95,0
Sebacinsäure	7,5	92,0
Nonandicarbonsäure . .	10,0	90,5
Dekandicarbonsäure . .	17,0	81,0
Undekandicarbonsäure .	41,0	56,0
Hexadekandicarbonsäure	94,5	5,0
Nonadekandicarbonsäure	97,5	2,0

Die Reduzierbarkeit der freien Dicarbonsäuren kann durch Anwendung von Lösungsmitteln erleichtert werden. Als Lösungsmittel eignet sich vor allem Dioxan wegen seines grossen Lösungsvermögens und seiner geringen Eigenleitfähigkeit. Bei relativ niedriger Konzentration der Dicarbonsäuren in Dioxan lassen sich, wie aus Tab. 4 hervorgeht, Adipinsäure vollständig und Glutarsäure teilweise zu den Glykolen reduzieren.

Tabelle 4.

Katalytische Reduktion von Dicarbonsäuren in Dioxan-Lösung
mit Kupfer-Chrom-Barium-Oxyd als Katalysator.

Dicarbonsäure	Reaktionsprodukte in Mol-Prozenten	
	Glykole	Ester
Bernsteinsäure	11,0	87,0
Glutarsäure	47,0	51,0
Adipinsäure	90,0	9,5
Sebacinsäure	92,5	7,0

Mit Kupfer-Oxyd als Katalysator gelingt die teilweise oder vollständige Reduktion der Dicarbonsäuren mit 7 und mehr C-Atomen zu den entsprechenden Glykolen. Bei niedrigmolekularen Säuren herrscht hingegen die Bildung von esterartigen Kondensationsprodukten vor. Die in Tabelle 5 zusammengestellten Resultate zeigen, dass sich bei Anwendung von Kupfer-Oxyd die Dicarbonsäuren mit 7 bis 13 C-Atomen zu den Glykolen reduzieren lassen, während dies bei Anwendung von Kupfer-Chrom-Barium-Oxyd nicht oder nur zu einem kleinen Teil möglich war.

Tabelle 5.

Katalytische Reduktion von Dicarbonsäuren mit Kupfer-Oxyd als Katalysator.

Dicarbonsäure	Reaktionsprodukte in Mol-Prozenten	
	Glykole	Ester
Bernsteinsäure	0	23,0
Glutarsäure	0	43,0
Adipinsäure	0	78,0
Pimelinsäure	65,0	32,5
Korksäure	76,0	22,0
Azelainsäure	82,5	17,0
Sebacinsäure	83,5	16,5
Nonandicarbonsäure . .	84,0	15,0
Dekandicarbonsäure . .	86,0	13,0
Undekandicarbonsäure .	90,5	9,0
Nonadekandicarbonsäure	99,5	0

Im Vergleich zu den Monocarbonsäuren werden die Dicarbonsäuren mit derselben Anzahl C-Atome schwieriger zu den Alkoholen bzw. Glykolen reduziert, wie dies gemäss dem stärker sauren Charakter der Dicarbonsäuren zu erwarten ist. Geht man hingegen von der Anzahl C-Atome pro Carboxylgruppe aus, so ist bei den Dicarbonsäuren eine relativ leichtere Reduzierbarkeit als bei den Monocarbonsäuren festzustellen. So konnte z. B. Sebacinsäure, mit 5 C-Atomen pro Carboxylgruppe, zu 84 % in das Glykol übergeführt werden, während die das gleiche Verhältnis aufweisende Valeriansäure unter denselben Bedingungen nur zu 11,4 % zum Alkohol reduziert werden konnte.

Experimenteller Teil.

Ausgangsprodukte. Die Dicarbonsäuren, mit Ausnahme der als Handelsprodukte erhältlichen Bernsteinsäure und Adipinsäure wurden durch Abbau und Oxydation höhermolekularer Fettsäuren und Oxyfettsäuren oder auf synthetischem Wege hergestellt.

Ein Gemisch von Azelainsäure und Korksäure wurde durch oxydierende Spaltung der Ricinolsäure gewonnen. Die Korksäure wurde aus dem Gemisch durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol-Äthylalkohol isoliert und die Azelainsäure durch fraktionierte Fällung der Magnesiumsalze abgetrennt. Aus dem Hydrierungsprodukt der Ricinolsäure,

der λ -Oxystearinsäure, konnten durch oxydierende Spaltung Nonan- und Dekan-dicarbon-säure erhalten werden. Die Nonadekandicarbonsäure (Japansäure) liess sich aus Japan-wachs durch Verseifung und Abtrennung von den übrigen Säuren durch fraktionierte Kristallisation der Methylester gewinnen.

Glutarsäure wurde durch katalytische Oxydation von Cyclopentanol erhalten. 11-Brom-undecylsäure bildete das Ausgangsprodukt für die Herstellung von Nonan-, De-kan- und Undekandicarbonsäure nach bekannten Methoden¹⁾. Hexadekandicarbonsäure bildete sich nach der *Kolbe'schen* Synthese durch Elektrolyse des Kaliumsalzes des Sebacinsäure-monoäthylesters.

Die Diäthylester der Dicarbonsäuren wurden durch Veresterung der Säuren mit Äthylalkohol im Gemisch mit Toluol und in Gegenwart von wenig Mineralsäure als Kata-lysator hergestellt.

Katalysatoren. Kupfer-Chrom-Oxyd wurde nach *H. Adkins & R. Connor*²⁾ durch Fällung von Ammoniumdichromat mit Kupfernitrat und thermische Zersetzung des Kup-ferammoniumchromates hergestellt. Der bariumhaltige Katalysator wurde mit Zusatz von Bariumnitrat vor der Fällung, im übrigen aber nach derselben Methode gewonnen. Kup-feroxyd wurde in aktiver Form durch Zersetzung von basischem Kupfercarbonat bei 350° hergestellt.

Aparatur. Die katalytischen Reduktionen wurden in einem elektrisch heizbaren, auf einer Schüttelvorrichtung montierten Autoklaven von 100 cm³ Inhalt aus säurefestem Stahl durchgeführt. Der Autoklav war mit den erforderlichen Geräten zur Messung und Regulierung von Temperatur und Druck versehen und zum Einfüllen des Wasserstoffes durch eine Stahlkapillare mit einer Druckflasche verbunden.

Katalytische Reduktion der aliphatischen Dicarbonsäureester. 10 g eines Dicarbonsäurediäthylesters wurden im Autoklaven mit 5 bis 9% ihres Gewichtes an Kupfer-Chrom-Oxyd oder Kupfer-Chrom-Barium-Oxyd versetzt. Die Luft wurde aus dem Gasraum mit Wasserstoff ausgespült, dann Wasserstoff von 160 at Druck eingepresst und der Autoklav unter Schütteln auf die Reaktionstemperatur von 270 bis 300° gebracht, wobei der Druck auf ca. 270 at anstieg. Der Reaktionsverlauf konnte an Hand der jeweilen aufgenommenen Druckkurve verfolgt werden. Sobald keine Druckabnahme mehr erfolgte, wurde die Reduktion als beendet betrachtet.

Katalytische Reduktion der freien aliphatischen Dicarbonsäuren. 10 g einer Dicarbonsäure wurden nach der vorstehend beschriebenen Arbeitsweise mit Wasserstoff reduziert. Als Katalysatoren wurden 15 Gewichtsprozent Kupfer-Chrom-Barium-Oxyd oder Kupfer-Oxyd zugesetzt. Die Redaktionstemperatur betrug 280 bis 300°, der maximale Wasserstoffdruck 270 at, die Versuchsdauer 6 Std.

Bei den Versuchen mit Dioxan als Lösungsmittel wurden 40 cm³ einer Lösung von 75 g Dicarbonsäure im Liter verwendet. Die Redaktionstemperatur betrug 260 bis 290°, der maximale Wasserstoffdruck 280 at und die Versuchsdauer 12 Std.

Analytisches. Die analytische Untersuchung der Ausgangsstoffe und der Reak-tionsgemische erfolgte durch Bestimmung der in der Fettchemie üblichen Kennzahlen: Säurezahl, Esterzahl und Hydroxylzahl. Aus diesen konnten die Komponenten der Reak-tionsgemische berechnet werden. Bei der Reduktion der Dicarbonsäureester diente die Esterzahl zur Berechnung der Menge des nicht umgesetzten Esters, die Hydroxylzahl zur Berechnung des Glykols. Bei der Reduktion der freien Dicarbonsäuren wurde aus der Säurezahl die Menge der nicht umgesetzten Säure, aus der Hydroxylzahl die Menge Glykol berechnet. Die Menge der esterartigen Kondensationsprodukte konnte mit Hilfe der Esterzahl und des Molekulargewichts berechnet werden. Die Bestimmung des Molekulargewichts erfolgte nach der Methode der Siedepunktserhöhung.

¹⁾ *J. Walker & J. Lumsden*, J. chem. Soc. **79**, 1191 (1901).

²⁾ *H. Adkins & R. Connor*, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1092 (1931).

Zusammenfassung.

1. Es wurde die katalytische Reduktion der Diäthylester der aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 13 C-Atomen untersucht. Die Ester wurden vorwiegend zu den entsprechenden Glykolen reduziert. Die Verbindungen mit 4 und 5 C-Atomen gingen zum Teil in cyclische Verbindungen über.

2. Es wurde die katalytische Reduktion der freien aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 21 C-Atomen untersucht. Bei Verwendung von Kupfer-Chrom-Barium-Oxyd als Katalysator wurden die Säuren mit mehr als 13 C-Atomen vorwiegend zu den entsprechenden Glykolen reduziert. Bei Verwendung von Kupfer-Oxyd als Katalysator gelang es, diesen Reaktionsverlauf auch bei Säuren mit 7 bis 13-C-Atomen zu erzielen. Es wurde ferner gefunden, dass die Bildung von Glykolen als Reaktionsprodukte durch Anwendung von Dioxan als Lösungsmittel begünstigt werden kann.

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

113. Über den ^{14}C -Acetat-Einbau in die Fettsäuren von Schnitten durch Cholinmangel bedingter Fettlebern

von Karl Bernhard, Margarete Ulbrecht und Heribert Wagner.

(27. IV. 55.)

Kürzliche Untersuchungen über die Fettsäuresynthese in der Leber cholinfrei ernährter Ratten unter Verwendung von ^{14}C -Acetat ergaben keine nennenswerten Unterschiede gegenüber den Kontrollen¹⁾. In der verfetteten Leber verlaufen die Fettsäurebildungen vornehmlich im gleichen Ausmaße wie in Organen mit normalem Fettgehalt, vorausgesetzt dass nicht bereits durch den Cholinmangel bedingte histologisch nachweisbare Leberschädigungen vorliegen.

Bei diesen Versuchen gelangte die Gesamtleber vier Stunden nach erfolgter Acetat-Verabreichung an die Tiere zur Untersuchung. Es schien angezeigt, auch Leberschnitte zu prüfen, um festzustellen, ob nach Acetatzugabe zu solchen von gesunden oder verfetteten Organen Acetatoxydation und Fettsäure-Aktivität gleichfalls analog ausfallen.

Die Ergebnisse zweier solcher Versuche unter Verwendung gleichaltriger Tiere ähnlichen Gewichtes, die einerseits mit cholinhaltigem und anderseits mit cholinfreiem fettarmem Futter während 18 Tagen ernährt wurden, sind aus den Tab. 1 und 2 ersichtlich.

¹⁾ K. Bernhard, G. Ulbrecht, M. Ulbrecht & H. Wagner, Helv. 37, 1439 (1954).