

Reduktion von Fettsäuren zu Alkoholen. 3039

A26

Fettsäuren oder Fettsäureester lassen sich, wie aus der Literatur bekannt ist, in Gegenwart von Kupfer als Katalysator bei bestimmten Drucken und Temperaturen zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren. Die aus der Literatur bekannten Versuche erstrecken sich hauptsächlich auf Fettsäuren und Fettsäureester aus tierischen und pflanzlichen Fetten, also auf Fettsäuren, die 14-18 C-Atome in Molekül enthalten. Es sollte festgestellt werden, ob sich die bei uns anfallenden Fettsäuren, die 8-12 C-Atome im Molekül enthalten, in der gleichen Weise wie die höheren Fettsäuren reduzieren lassen.

Es wurde in einem Rollautoklaven von 3,2 Ltr. mit Außenheizung gearbeitet. Eingesetzt wurden in den meisten Fällen 500 cc Fett-säuren. Als Katalysator wurden 25 g basisches Kupferkarbonat  $\text{Cu CO}_3 \text{ Cu(OH)}_2$  und ebensoviel chemisch reine (eisenfreie) Kieselgur in die Fettsäuren eingetragen, die vor Beginn des Versuches zur Entfernung des  $\text{CO}_2$  erwärmt wurden. Die Reduktion des Kupfer-salzes zu freiem Kupfer erfolgte dann im Autoklaven im Verlaufe des Versuches. Arbeitet man ohne Kieselgur, so bildet das Kupfer Kugeln, was die Oberflächenwirkung herabsetzt. (s. Normann, Z. angew. Ch. 44, 714, 1931) Der Wasserstoff muß nicht hundertprozentig sein. Es stellte sich heraus, daß man anstelle des Elektrolytwasserstoffs auch den aus Leuchtgas gewonnenen Wasserstoff verwenden kann, der außer  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  noch CO enthält. Ein Wasserstoff von der Ruhrchemie A.-G., mit 12,3 %  $\text{N}_2$ , 0,4 %  $\text{CO}_2$  und 2,8 % CO zeigte gegenüber Elektrolytwasserstoff keinen Unterschied in der hydrierenden Wirkung. Die Menge des Wasserstoffs betrug zu Beginn des Versuches etwa 300 Ltr.; zu Ende etwa 150 Ltr. Verbrauch 6,6 Mol  $\text{H}_2$  entsprechend 3,3 Mol Fettsäuren.

Um festzustellen, bei welchem Druck und bei welcher Temperatur die Reduktion einsetzt, wurden zunächst Rohfettsäuren reduziert, d.h. Fettsäuren, die durch sofortiges Ansäuern der Waschlaufe gewonnen wurden und noch etwas Paraffin- und Olefinkohlenwasserstoffe enthalten. Wie nach Schrauth bekannt, ist für die Reduktion sowohl ein bestimmter Druck als auch ein bestimmter Temperaturschwellwert erforderlich. Diese Werte liegen für die bisher bekannten Untersuchungen bei einem Druck 200 at und einer Temperatur von etwa  $320^\circ$ , wenn man Kupfer als Katalysator nimmt (B. 64, 1314-1318). Bei den vorliegenden Untersuchungen liegen diese Schwellenwerte bei einem Druck von 155-218 atü und einer Temp. von  $256-277^\circ$ .

Die Temp. darf eine bestimmte Höhe (etwa  $360^{\circ}$ ) nicht überschreiten, weil sonst Spaltung der Fettsäuren in  $\text{CO}_2$  und Paraffine und wahrscheinlich auch noch weitere Aufspaltung der Paraffine ~~unter~~ ~~der~~ Wasserstoffaufnahme eintritt (Versuch FA3). Der Druck fällt bei Temp. von  $260-310^{\circ}$  bis auf einen Druck von 100 atü, worauf die ~~Reaktion~~ <sup>Reduktion</sup> aufhört. Es ist aber schon bei höherem Druck eine Abnahme der Reduktionsgeschwindigkeit zu bemerken. Die größere Reduktionsgeschwindigkeit liegt bei 180-220 atü, und zwar steigt sie bis 200 atü und nimmt dann wieder ab. Das Maximum liegt zwischen 190 und 210 atü.

Die Reaktionszeit hängt von der Durchmischung der Reaktionsteilnehmer und von der Temp. und Druck ab. Die kürzeste Reaktionszeit von 160 Minuten wurde bei einer Temp. von  $250 - 300^{\circ}$  und einem Maximaldruck von 208 atü erzielt, (FA8). Die Durchmischung der Reaktionsteilnehmer war in den meisten Fällen gleich, da der Autoklav sich immer mit ungefähr der gleichen Geschwindigkeit drehte. Ein Unterschied in der Durchmischung könnte ~~xxxx~~ aber möglicherweise bei verschieden großen Fettsäuremengen zustande kommen. Die bereits in der Literatur angegebene Beobachtung, daß sich nur frisch destillierte Fettsäuren reduzieren lassen, schien sich durch die ersten Versuche zu bestätigen. Bei den Versuchen 3, 4, 5, 6 und 12 war im Unterschied zu den übrigen Versuchen nicht frischdestillierte Fettsäure verwendet worden und es trat auch bei 3, 4, 5 und 12 keine Reduktion ein. Es stellte sich jedoch heraus, daß sich bei einem gut gesäuberten Autoklaven, der auch im Rohr, in dem der Thermometerstutzen eingeführt ist, keine Reste von vorhergehenden Versuchen zur Fettsäurereduktion enthält, die Reduktion auch mit 2 Wochen alten Fettsäuren durchführen läßt.

Es ist weiterhin darauf zu achten, daß die eingesetzten Fettsäuren frei von Schwefelsäure und Sulfonsäuren sind, weil diese bei der Reduktion in  $\text{H}_2\text{S}$  bzw. Mercaptane übergehen. Geruch von Schwefelwasserstoff wurde bei der Destillation der Alkohole von Versuch 2 und Versuch 9 beobachtet.

Aufarbeitung. Das Restgas wurde analysiert. Es enthielt ausser Wasserstoff und Stickstoff bis etwa 1 % Methan und um 5 %  $\text{CO}_2$ . Steigt die Reduktionstemp. höher, so wird der Prozentgehalt an  $\text{CO}_2$  größer. Bei guten Reduktionsbedingungen entspricht die  $\text{CO}_2$ -Menge etwa 10 % der eingesetzten Fettsäuremenge.

Von der Reaktionsflüssigkeit wurde zunächst die S.Z., V.Z. und OH-Zahl bestimmt, woraus sich die Menge an Säure, Alkohol und Kohlenwasserstoff errechnen läßt. Die Verseifungszahl und die Säurezahl wurden direkt im Reaktionsgemisch nach Abtrennung der unteren wässrigen Schicht, die Hydroxylzahl nach dem Trocknen des Gemisches bestimmt. Der aus 100. gefundene OH.Z./berechnete OH.Z. ermittelte Prozentgehalt<sup>an</sup> Alkohol ist also mit einem Faktor, der kleiner als 1 ist, zu multiplizieren, um den auf die Ausgangssubstanz bezogenen Prozentgehalt an Alkohol zu erhalten. Dieser Faktor ist der Quotient, der die Menge der Ausgangsfettsäuren im Nenner und die Menge der Ausgangsfettsäuren  $-(\text{CO}_2 + \text{gebildetes Wasser} + \text{gegebenenfalls Methan und leichtflüchtige Paraffine})$  im Zähler enthält.

Zur Befreiung von nicht reduzierter Säure wird das Reaktionsprodukt mit wässriger Natronlauge versetzt und etwa eine Stunde unter Umrühren gekocht. Dabei wird die freie und veresterte Säure in das Natriumsalz übergeführt und der Alkohol bleibt ungelöst als obere Schicht zurück und kann abgetrennt werden. Aus dem Alkoholgemisch konnte durch fraktionierte Destillation im Vacuum Hexylalkohol, Heptylalkohol, Oktylalkohol und Nonylalkohol dargestellt werden. Die Alkoholfraktionen enthielten keine Paraffine und Olefine, wie durch die Elementaranalyse nachgewiesen werden konnte. Dieses ist durch die tieferen Siedepunkte der Paraffine zu erklären. Hexylalkohol siedet bei  $155^\circ$ , das daraus entstehende Pentan bei  $36^\circ$ . Oktan, das aus Nonylalkohol entsteht, siedet bei  $126^\circ$ . Bei einem Fettsäurengemisch, das die Säuren bis einschließlich der Pelargonsäuren enthält, bereitet also die Trennung der Alkohole von etwa noch nebenher entstandenen Paraffinen durch Destillationen keine Schwierigkeiten. Daß die Paraffine wirklich in den ersten Fraktionen ~~mit~~ einer Destillation der Alkohole sind, geht aus den niederen Hydroxylzahlen dieser Fraktionen hervor. Den Siedekurven nach zu schließen, handelt es sich hauptsächlich um primäre Alkohole. Ob diese jedoch ausschließlich vorhanden sind, wurde nicht näher untersucht.

Das anfängliche leichte Ansteigen der Siedekurve bei einem Alkohol konstanter Hydroxylzahl deutet auf Isomere. Als Ausbeute konnten 60-80 % der Theorie an Alkoholen erzielt werden. Rund 10 % der Ausgangsfettsäuren zerfielen in  $\text{CO}_2$  und Paraffinen, 10 % blieben als Säure unverändert zurück. Diese 10 % unreduzierte Fettsäuren dürften aber nur durch den durch den Wasserstoffverbrauch abgefallenen Druck im Rollautoklaven bedingt sein und würden bei einem Aufpressen von Wasserstoff mit einem Kompressor ebenfalls reduziert werden.

*Ernst Hünzel*