

DEW/Kes1380

BAG Target Krefeld-Uerdingen, den 11. Mai 1944

3414 30/4-BAG Target

Verfahren zur katalytischen Reduktion von Bernsteinsäureestern.

Es wurde gefunden, dass man bei der an sich bekannten katalytischen Reduktion von Bernsteinsäureestern mit Kupferkatalysatoren zu 1,4-Butandiolen die Ausbeute bedeutend steigern kann, wenn man die Gegenwart von Metallen der Eisengruppe, wie namentlich Eisen und Nickel, sowohl im Katalysator als auch im Gefässmaterial sorgfältig ausschliesst.

Ebenso wie die Ester der Bernsteinsäure können auch die Ester von substituierten Bernsteinsäuren, namentlich alkylierten Bernsteinsäuren, wie Methyl- und Äthylbernsteinsäure, mit Vorteil nach dem vorliegenden Verfahren zu den entsprechenden 1,4-Butandiolen reduziert werden. Die Bernsteinsäuren können dabei in Form ihrer Ester mit Alkoholen der verschiedensten Art vorliegen.

Besonders gute, nahezu quantitative Ausbeuten an 1,4-Butandiolen erhält man aus Estern der Bernsteinsäuren mit Alkoholen mit drei und mehr Kohlenstoffatomen im Molekül, wie Propanol, Butanol, Amylalkohol und Hexylalkohol, während die Ester mit Methanol und Äthanol noch geringe Mengen Nebenprodukte, namentlich Verbindungen der Tetrahydrofuranreihe, liefern.

Als Kupferkatalysatoren können z.B. in an sich bekannter Weise hergestellte Kupferkieselgur-, Kupferchrom- oder Kupferchrombariumkontakte Verwendung finden.

Beispiel 1. 50 Gewichtsteile Bernsteinsäurepropylester (Verseifungszahl 554) werden mit 2,5 Gewichtsteilen Kupferchrombariumkontakt unter 270 mm bei 240° in einem kupferplattierten Autoklaven in 20 Minuten reduziert. Nach Entfernung des Propanols verbleibt ein Hydriergemisch mit der Verseifungszahl 13,4 und der Hydroxylzahl 11. Aus diesem können 20,8 Gewichtsteile 1,4-Butandiol isoliert werden, d.h. 96% des eingesetzten Esters.

In einem 1/2-A Autoklaven findet dieselbe Hydrierung unter denselben Bedingungen in 20 Minuten zu einem Hydriergemisch, das nach Entfernung des Propanols noch eine Verseifungszahl von 90,4 und eine

Hydroxylzahl von 1078 aufweist. Die Aufarbeitung ergibt 17,9 Gewichtsteile, d.h. nur 82,8% 1,4-Butandiol.

Tetrahydrofuran bildet sich bei beiden Versuchen nicht.

Beispiel 2. 50 Gewichtsteile Bernsteinsäureisohexylester (Verseifungszahl 357) werden mit 2,5 Gewichtsteilen Kupferchromkatalysator unter 270 atü Wasserstoffdruck bei 240° in einem kupferplattierten Autoklaven in 180 Minuten reduziert. Das Hydriergemisch zeigt die Verseifungszahl 9,7 und die Hydroxylzahl 694. Da die Verseifungszahl 2,64% der ursprünglichen und die erhaltene Hydroxylzahl 97% der überhaupt erreichbaren beträgt, so ist die Reduktion praktisch quantitativ verlaufen. Die Aufarbeitung ergibt 13,8 Gewichtsteile 1,4-Butandiol, d.h. 96% des eingesetzten Esters.

In einem V<sub>2</sub>A-Autoklaven führt dieselbe Hydrierung unter den gleichen Bedingungen in 250 Minuten zu einer Verseifungszahl von 10,8 und zu einer Hydroxylzahl von 640, d.h. bei einer 40%ig längeren Reduktionsdauer wird bei einer Verseifungszahl von 2,59% nur mehr eine Hydroxylzahl von 89,5% erreicht. Die Aufarbeitung ergibt 12,7 Gewichtsteile 1,4-Butandiol, d.h. 88,5% des eingesetzten Esters.

Bei beiden Versuchen ist kein Tetrahydrofuran im Reduktionsprodukt nachzuweisen.

Beispiel 3. 100 Gewichtsteile Bernsteinsäureäthylester (Verseifungszahl 540) werden mit 5 Gewichtsteilen eines Kupferchrombariumkontaktes unter 180 atü Wasserstoffdruck bei 240° in 250 Minuten in einem kupferplattierten Autoklaven unter periodischer Entfernung des gebildeten Äthanol und Tetrahydrofurans reduziert. Nach Entfernung des restlichen Äthanol und Tetrahydrofurans werden 48,7 Gewichtsteile eines Gemisches von Bernsteinsäureäthylester und 1,4-Butandiol mit der Verseifungszahl 13 und der Hydroxylzahl 1210 erhalten. Die Aufarbeitung ergibt 47,6 Gewichtsteile 1,4-Butandiol, d.h. 92% des eingesetzten Esters.

In einem V<sub>2</sub>A-Autoklaven werden unter denselben Bedingungen in 340 Minuten nur 42,4 Gewichtsteile Hydriergemisch mit der Verseifungszahl 13,1 und der Hydroxylzahl 1242 erhalten. Die Aufarbeitung ergibt 40,4 Gewichtsteile 1,4-Butandiol, d.h. 78% des eingesetzten Esters.

Die Tetrahydrofuranbildung ist bei der Reduktion im V<sub>2</sub>A-Autoklaven besonders stark.

Patentanspruch. Verfahren zur katalytischen Reduktion von Bernsteinsäureestern mit Hilfe von Kupferkatalysatoren, dad.gek., dass man die Hydrierung in Abwesenheit von Metallen der Eisengruppe durchführt.