

Prom. Nr. 2248

Die katalytische Reduktion von aliphatischen Oxycarbonsäuren

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Gustav A. Nussberger

von Lenzburg

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr P. D. Dr. A. Bieler

Zürich 1954

Offsetdruck: Schmidberger & Müller, Kilchberg-Zeh.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Aliphatische Oxycarbonsäuren und ihre Ester wurden auf ihre Reduzierbarkeit, speziell im Hinblick auf die Bildung von Diolen, untersucht.

1. Es sind thermodynamische Berechnungen über die Reduktion von Diolen zu Alkoholen und Kohlenwasserstoffen durchgeführt worden. Die näherungsweise Berechnung der freien Enthalpien dieser Reaktionen hat ergeben, dass die Bildung sekundärer Alkohole gegenüber jener primärer Alkohole thermodynamisch begünstigt ist. Das Gleichgewicht dieser Reduktionen steht bei den gewählten Bedingungen ganz auf der Seite der Alkohol- und Kohlenwasserstoff-Bildung.
2. Es sind einige oxydische Katalysatoren röntgenographisch untersucht und analysiert worden.
3. Die Reaktionsbedingungen in Bezug auf Temperatur, Druck und relativer Katalysatormenge wurden am Beispiel des α -Oxylaurinsäure-Methylesters studiert.
4. Die Glieder der homologen Reihe einfacher α -Oxycarbonsäure-Methylester sind vom α -Oxystearinsäure- bis zum α -Oxybuttersäure-Ester nahezu quantitativ in die entsprechenden Diole übergeführt worden. Die niederen Homologen konnten in Form von Estern höherer Alkohole ebenfalls relativ leicht reduziert werden. Die Reduktion steht mit der Acidität der im Ester enthaltenen Säure und mit der Verseifbarkeit des Esters im Zusammenhang.
5. Glykolsäureester mit verätherter oder veresterter Hydroxylgruppe liessen sich nur zu einem kleinen Teil unter vollständiger Desaktivierung des Katalysators redu-

zieren. Die entsprechenden in den Estern gebundenen Säuren weisen eine grössere Acidität als Glykolsäure auf.

6. Die Reduktion freier α -Oxycarbonsäuren verlief infolge ihrer stärkeren Acidität und ihrer intermolekularen Veresterungen weniger leicht als die der Fettsäuren. Kupferoxyd ergab dabei bessere Resultate als ein CuCrBa-Oxyd-Katalysator.
7. Die Reduktion von β -Oxycarbonsäureestern führte nicht zu 1.3-Diolen, sondern direkt zu einwertigen, meist sekundären Alkoholen. Hingegen gelang es, eine praktisch vollständige Reduktion der (α -), γ -, δ -, ϵ - und 12-Oxycarbonsäureester zu den entsprechenden Diolen zu erreichen.
8. 1.2-, 1.4-, 1.5-Diole und solche, deren Oxygruppen im Molekül noch weiter voneinander getrennt liegen, zeigten sich im Gegensatz zu den 1.3-Diolen unter den gewählten Reduktionsbedingungen stabil. Bei der Reduktion der Diole entstanden mehr sekundäre als primäre Alkohole.