



AUSGEGEBEN  
AM 16. SEPTEMBER 1920

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

— № 325714 —

KLASSE 12<sup>o</sup> GRUPPE 25

Dr. Richard Willstätter in München.

Verfahren zur Darstellung von Perhydrophenylnaphtylmethan-o-carbonsäuren.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. April 1919 ab.

Die Aracyl-o-benzoesäuren sind schwer re-  
duzierbar zu den Diarylmethancarbonsäuren.  
Um Benzoylbenzoesäure zu reduzieren, ist  
nach dem besten Verfahren von R. Schöll  
und Chr. Seer (Ber. d. deutsch. chem. Ges.  
44, 1080, Fußnote) 72stündiges Kochen mit  
verkupferten Zinkstaub und konzentriertem  
Ammoniak erforderlich. Auf gleiche Weise,  
ebenfalls schwierig, läßt sich, was noch nicht  
beschrieben worden ist, die Naphtoyl-o-ben-  
zoesäure zu Phenylnaphtylmethan-o-carbon-  
säure reduzieren.

Überraschenderweise gelingt es indessen,  
in einem einzigen, glatt verlaufenden Reduk-  
tionsprozeß aus der Naphtoylbenzoesäure  
die Perhydroverbindung der Phenylnaphtyl-  
methan-o-carbonsäure zu gewinnen durch  
Einwirkung von Wasserstoff mit Kontakt-  
metallen wie Platin, Palladium und Nickel  
oder Oxyden, besonders Nickeloxyd und  
-oxydul. Die Naphtoylbenzoesäure wird zu  
diesem Zweck beispielsweise mit Nickeloxyd  
vermischt in einem Druckapparat mit Wasser-  
stoff von 100 bis 150 Atm. erhitzt. Es ge-  
nügt aber auch schon, wie das nachstehende  
Beispiel zeigt, die zweckmäßig mit einem  
Lösungsmittel verdünnte Säure bei gelinder  
Wärme oder gewöhnlicher Temperatur bei  
Gegenwart von Platinmetallen der Einwir-  
kung von Wasserstoff zu unterwerfen.

Dieser Erfolg erklärt sich dadurch, daß bei  
der Behandlung mit Wasserstoff und Kataly-  
satoren nicht die Ketogruppe zuerst ange-  
griffen wird, sondern daß sich zunächst  
Wasserstoff an die aromatischen Kerne an-

lagert und danach erst die Desoxydation der  
Carbonylgruppe erfolgt.

Die Perhydronaphtylphenylmethancarbon-  
säure von der Formel  $C_{18}H_{30}O_2$  ist theore-  
tisch in vier geometrisch isomeren Formen  
möglich, von optischen Antipoden abgesehen.  
Nach dem angegebenen Verfahren erhält man  
eine mit Kristallen durchsetzte sirupöse  
Masse, die aus folgenden Isomeren besteht:  
 $\alpha$ -Säure, rhombenförmige Tafeln von Schmp.  
129°,  $\beta$ -Säure, rhombenförmige Tafeln vom  
Schmp. 114°,  $\gamma$ -Säure, Prismen vom Schmp.  
94°,  $\delta$ -Säure, zäher Sirup.

Diese perhydrierten Säuren sind als Er-  
satz hoher Fettsäuren technisch wertvoll.

Beispiel.

Naphtoylbenzoesäure wird in Eisessig sus-  
pendiert und mit Platinmohr versetzt. Für  
die rasche Ausführung der Reduktion ist es  
vorteilhaft, das Platin durch Beladen mit  
Sauerstoff nach Willstätter und Ja-  
quet (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 51, 767)  
zu aktivieren. Das Gefäß wird mit elektri-  
scher Heizung gelinde erwärmt und durch  
eine Schüttelvorrichtung bewegt. Man läßt  
Wasserstoff einströmen, von welchem das  
zehn Molen entsprechende Volumen ver-  
braucht wird. Dann dekantiert man die  
Hauptmenge der Flüssigkeit von dem aufs  
neue zu verwendenden Kontaktkörper und  
isoliert das Reaktionsprodukt durch Abdestil-  
lieren des Lösungsmittels.

Bei mäßigem Einengen scheidet sich zu-  
erst ein zusammenkristallisierendes Gemisch

der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure, dann aus konzentrierter Lösung ein Gemisch der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Säure aus. Beim Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein zäher Sirup, welcher aus der sehr leicht löslichen und sehr schwierig kristallisierenden  $\delta$ -Säure besteht. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure lassen sich mit Hilfe von Petroläther trennen, die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Säure ebenso oder durch Essigester. Löslichkeit bei 20°:  $\alpha$ -Säure in 40 Teilen Petroläther, in 23 Teilen Essigester,  $\beta$ -Säure in 9 Teilen Petroläther, in 10 Teilen

Essigester,  $\gamma$ -Säure in 3,1 Teilen Petroläther, in 3,6 Teilen Essigester.

PATENT-ANSPRUCH:

15

Verfahren zur Darstellung von Perhydrophenylnaphtylmethan-o-carbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß Naphtoyl-o-benzoesäure bei Gegenwart von Kontaktmetallen oder -oxyden mit Wasserstoff behandelt wird. 20