

Schon der Augenschein zeigt, daß dieses Salz mit dem Müllerschen „oxy-methan-sulfonsauren Kalium“ identisch ist. Vor allem zeigt es die von Müller betonte hervorragende Krystallisierfähigkeit. Es gelingt bei einiger Vorsicht leicht, Krystalle von über 5 cm Durchmesser und über 50 g Gewicht zu erzielen. Es erschien uns aber doch nötig, durch eine genaue krystallographische Untersuchung beider Salze, die sich chemisch völlig gleich verhalten, ihre Identität zu bestätigen.

Hr. Dr. Emil Ernst, Privatdozent für Mineralogie und Petrographie in Heidelberg, hatte die Freundlichkeit, sich dieser Aufgabe zu unterziehen, wofür ihm auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen sei. Er bestimmte die krystallographischen und optischen Eigenschaften des größten Krystalls des Müllerschen Präparates und einiger von uns dargestellter Krystalle des aceton-disulfonsauren Kaliums und erklärte beide rhombisch-holoedrisch krystallisierenden Körper auf Grund seiner Befunde, die er in der Zeitschrift für Krystallographie zu veröffentlichen beabsichtigt, für identisch.

Damit ist bewiesen, daß Müller an Stelle der Salze der Oxy-methan-sulfonsäure die der *symm.* Aceton-disulfonsäure in Händen hatte, die er vermutlich durch Sulfurieren von Aceton oder aceton-haltigem Methylalkohol an Stelle des vermuteten reinen Methylalkohols erhalten hat. Wahrscheinlich hat er, was bei dem Stande der Technik im Jahre 1873 nicht Wunder nehmen kann, aceton-haltigen Methylalkohol sulfuriert. Unter welchen besonderen Umständen aber Müller gerade zur Aceton-disulfonsäure gelangte, konnte noch nicht festgestellt werden. Vielleicht liegt nur ein Zufallsergebnis vor, wie aus dem Umstande zu entnehmen ist, daß Müller selbst erklärt, die Reaktion gehe leicht weiter zur angeblichen Oxy-methan-disulfonsäure, in Wirklichkeit Aceton-tetrasulfonsäure; und möglicherweise ist es Müller selbst später nicht mehr gelungen, die Aceton-disulfonsäure, also die von ihm vermutete Oxy-methan-monosulfonsäure, zu bekommen. So würde sich auch sein weiteres Stillschweigen in diesen Fragen erklären.

816. W. Ipatiew und G. Rasuwajew: Hydrierung von Salzen aromatischer Säuren unter Druck. (II. Mitteilung).

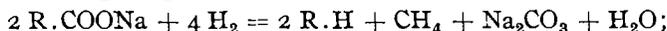
(Eingegangen am 13. Juli 1926.)

In der vorangegangenen Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß beim Hydrieren von Natriumbenzoat in geringer Menge Benzol und Hexahydrobenzol entstehen. Beim Hydrieren des mandelsauren Natriums unter denselben Bedingungen bilden sich viel größere Mengen Kohlenwasserstoff, während die Ausbeute an Phenyl-essigsäure 40% nicht übersteigt. Ein wesentlicher Unterschied in der Hydrierung der Salze dieser beiden Säuren besteht darin, daß aus der Mandelsäure sich in erster Linie Phenyl-essigsäure bildet, die dann in Gegenwart des gleichzeitig entstandenen Wassers weitere Hydrierung erleidet. Um den Einfluß des Wassers bei der Hydrierung der Salze zu erforschen, wurde eine ganze Reihe paralleler Hydrierungsversuche mit den trocknen Salzen und mit ihren Lösungen durchgeführt.

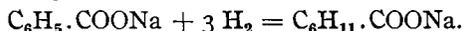
¹⁾ B. 59, 306 [1926].

Die Versuchs-Ergebnisse zeigen, daß die Bildung von Kohlenwasserstoffen beim Hydrieren sowohl des trocknen, als auch des gelösten Salzes stattfindet, daß aber die Ausbeute an Kohlenwasserstoff im zweiten Fall bedeutend größer ist. Auch die beim Hydrieren des gelösten Salzes erhaltenen Säuren sind vollständiger hydriert.

Die zur Bildung von Kohlenwasserstoffen führende Reaktion kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



sie verläuft unabhängig von der anderen Reaktion der Hydrierung der Säure:



Das die Rolle des Lösungsmittels spielende Wasser begünstigt den vollständigeren Verlauf sowohl der einen wie der anderen Reaktion.

Den gleichen Einfluß üben auch andere Lösungsmittel aus. Als Beispiel sei hier die Hydrierung des Salicylsäure-methylesters erwähnt, welcher ohne Lösungsmittel fast gar nicht hydriert wird, sondern zu Phenol und harzigen Produkten zerfällt; wird er aber in methylalkoholischer Lösung hydriert, so verläuft die Reaktion außerordentlich glatt, und man erhält in fast theoretischer Ausbeute Cyclohexanol.

Die Reaktion der katalytischen Abspaltung der Carboxyl-Gruppe findet auch bei Salzen aliphatischer Säuren statt; so zersetzte sich gelöstes Natriumacetat, das mit Nickeloxyd unter Wasserstoff-Druck auf 300° erhitzt wurde, zu 40% unter Bildung von Methan und Natriumcarbonat.

Beschreibung der Versuche.

Natriumbenzoat: Wie schon früher gezeigt wurde²⁾ gibt trocknes Natriumbenzoat bei der ersten Hydrierung ungefähr 60% Säuren, die bei 233–250° sieden und ein Gemisch von Hexahydro-benzoessäure mit Benzoessäure darstellen; Benzol ist in einer Menge von nur 2.5 g aus 50 g Salz vorhanden, in den Gasen finden sich 2% Methan.

Hydriert man dagegen das Salz in wäßriger Lösung, indem man 50 g Salz in 75 ccm Wasser löst und in Gegenwart von 7 g Nickeloxyd als Katalysator bei 92 Atm. Anfangsdruck des Wasserstoffs auf 300° erhitzt, so ist das Hydrierungsergebnis ein anderes: die Gase enthalten nun 9.7% Methan und 90% Wasserstoff; an Hexahydro-benzol, dem nur sehr wenig Benzol (Sdp. 79–80°) beigemischt war, wurden 9 g erhalten; die isolierte Säure siedete bei 235–238°, d. h. es war reine Hexahydro-benzoessäure, wie sie erst bei wiederholter Hydrierung der nach der ersten Hydrierung von trockenem Natriumbenzoat isolierten Säure erhalten wird. An Hexahydro-benzoessäure wurden annähernd 40% erhalten.

Mandelsaures Natrium: Beim Hydrieren des trocknen Salzes³⁾ wird ein Gemisch von Phenyl-essigsäure und Cyclohexyl-essigsäure erhalten; dieses Gemisch wandelt sich erst bei weiterem Hydrieren völlig in Cyclohexyl-essigsäure vom Sdp. 243–248° und Schmp. 28° um. Etwa die Hälfte des trocknen Salzes zersetzt sich unter Bildung eines bei 90–105° siedenden Kohlenwasserstoff-Gemisches, das, wie die Analysen zeigten, aus Toluol und Hexahydro-toluol besteht.

Beim Hydrieren des mandelsauren Natriums in wäßriger Lösung (50 g Salz in 75 ccm Wasser) in Gegenwart von Nickeloxyd (7 g) bei

²⁾ B. 41, 1001 [1908].

³⁾ B. 59, 306 [1926].

275—286° unter einem Druck von 80 Atm. erhält man als Hauptprodukt ein Kohlenwasserstoff-Gemisch, das beim Destillieren folgende Fraktionen lieferte:

I. 80—90° 2 g, II. 90—107° 14 g, III. 107—110° 3 g.

Die Fraktionen hatten folgende Eigenschaften:

I. $d_0^{18} = 0.7994$, $n_D^{18} = 1.4423$. — Die Analyse ergab: 87.17 % C, 12.55 % H. — II. $d_0^{18} = 0.8198$, $n_D^{18} = 1.4607$. — Die Analyse ergab: 88.86 % C, 10.83 % H. — III. $d_0^{18} = 0.8572$, $n_D^{18} = 1.4858$. — Die Analyse ergab: 90.50 % C, 9.37 % H.

Die Hauptmasse des Gemisches besteht aus Hexahydro-toluol, dem geringe Mengen Toluol und wahrscheinlich Hexahydro-benzol beigemischt sind. Säure wurde aus der Lösung in einer Menge von nur 2 g isoliert; sie siedete bei 243°, schmolz bei 30° und besaß alle Eigenschaften der Cyclohexyl-essigsäure.

Phenyl-essigsäures Natrium: Beim Hydrieren von 15 g des trocknen Salzes, gemischt mit 2 g Nickeloxyd, wurden bei 270° unter 80 Atm. Wasserstoff-Druck Kohlenwasserstoff und Säure erhalten; die Gase enthielten ca. 1% Methan. Der abdestillierte Kohlenwasserstoff siedete bei 105—109° und entsprach in seinen Eigenschaften dem aus dem mandelsauren Natrium erhaltenen Kohlenwasserstoff; er war in nur ganz geringer Menge entstanden. Von der Säure wurden 6.5 g isoliert; sie destillierte bei 244—248° und wurde nach ihrem Schmelzpunkt (30°) und ihren anderen Eigenschaften als Cyclohexyl-essigsäure erkannt.

Beim Hydrieren von 15 g des in 50 ccm Wasser gelösten Salzes unter gleichen Bedingungen wurde als Hauptprodukt (7.2 g) ein bei 106—110° siedender Kohlenwasserstoff, der dem aus dem trocknen Salz erhaltenen gleich war, und daneben nur 1 g einer bei 29° schmelzenden Säure erhalten.

Natriumcinnamat: Beim Hydrieren von 50 g des trocknen Salzes wurden etwa 60% einer Säure (Sdp. 266—270°) erhalten, die ein Gemisch von β -Cyclohexyl-propionsäure mit Hydro-zimtsäure darstellte. Diese Säure ist, wie hier berichtet sei, von W. Ipatiew⁴⁾ früher für reine Cyclohexyl-propionsäure gehalten worden, obgleich ihre Eigenschaften mit denen der von Sabatier⁵⁾ beschriebenen Säure nicht übereinstimmen; erst bei wiederholter Hydrierung ihres trocknen Salzes wird jedoch tatsächlich reine Cyclohexyl-propionsäure gewonnen, die sich nunmehr mit der Säure von Sabatier als vollkommen identisch erwies. An Kohlenwasserstoff (Sdp. 125—130°) wurden nur 2 g erhalten; in den Gasen ließ sich eine unbedeutende Menge Methan nachweisen.

Beim Hydrieren des in Wasser (100 g) gelösten Salzes (50 g) in Gegenwart von Nickeloxyd (5 g) bei 95 Atm. Wasserstoff-Druck wird ein bei 130—135° siedender Kohlenwasserstoff (ungefähr 15.5 g) mit $d_0^{20} : 0.8359$ und $n_D^{20} : 1.4703$ erhalten; seine Analyse ergab 87.89 % C und 11.75 % H. Aus der Lösung wurde eine bei 268—270° siedende Säure isoliert, die eine fast reine β -Cyclohexyl-propionsäure, mit nur sehr geringer Beimengung von Hydro-zimtsäure, darstellte; bei weiterer Hydrierung lieferte sie vollständig reine Cyclohexyl-propionsäure (Schmp. 80°). Die Ausbeute an Säure beträgt 45% des zur Reaktion verwendeten Salzes.

Natriumacetat: Beim Erhitzen einer Lösung von 50 g Natriumacetat in 100 g Wasser in Gegenwart von 5 g Nickeloxyd unter 80 Atm. Wasserstoff-

4) B. 42, 2097 [1909].

5) C. r. 156, 752.

Druck auf 300° waren in den Gasen 9.5% Methan enthalten. Die Analyse des zurückgebliebenen Salzes zeigte, daß unter diesen Bedingungen 35–40% Natriumacetat der Zersetzung anheimfallen.

Önanthsaures Natrium: Beim Erhitzen einer Lösung von 25 g Salz in 70 ccm Wasser in Gegenwart von 3 g Nickeloxyd unter 60 Atm. Wasserstoff-Druck auf 315° werden annähernd 25% des Salzes unter Bildung von Methan und Hexan (Sdp. 68–72°) zersetzt.

Salicylsäure-methylester: Wird der Ester ohne Lösungsmittel hydriert, so erhält man aus 100 g in Gegenwart von Nickeloxyd bei 280° nach 3-tägiger Reaktion 38 g Phenol, während der Rest verharzt. Führt man aber die Hydrierung in methylalkoholischer Lösung (65 g Ester und 65 g Methylalkohol) durch, so verläuft die Reaktion ganz anders: Das Reaktionsprodukt bildet eine dicke, klare Flüssigkeit (40 g), die vollständig bei 160–161.5° überdestilliert und nach ihren Eigenschaften reines Cyclohexanol darstellt.

$d_4^{18} = 0.9542$, $n_D^{20} = 1.4688$. — Analyse: 71.85% C, 11.83% H.

Das Produkt ist phenol-frei, da es mit Eisenchlorid keine Färbung gibt und beim Kühlen zu einer festen, krystallinischen Masse erstarrt.

Leningrad, Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften, 6. Mai 1926.

317. W. Ipatiew und G. Rasuwajew: Kondensation der Milchsäure zu Methyl-bernsteinsäure unter dem Einfluß der kombinierten Einwirkung von Katalysatoren bei hohen Drucken und Temperaturen.

(Eingegangen am 13. Juli 1926.)

Wie in früheren Arbeiten¹⁾ gezeigt wurde, findet beim Hydrieren des mandelsauren Natriums in wäßriger Lösung in einem Hochdruck-Apparat bei Gegenwart von Nickeloxyd als Katalysator Reduktion des Hydroxyls, sowie Abspaltung von Kohlendioxyd unter Kohlenwasserstoff-Bildung statt. Analoge Reaktionen konnte man auch bei Oxy-säuren der Fettreihe voraussehen; es wurde deshalb eine Untersuchung mit Natriumlactat angestellt in der Erwartung, daß sich Propionsäure, Natriumcarbonat und Methan oder Äthan bilden würden. Jedoch verlief die Reaktion in diesem Falle anders: Es fand unter dem Einfluß des Katalysators eine Kondensation der Milchsäure zu einer zweibasischen Säure, der Methyl-bernsteinsäure, statt. Glatter verläuft diese Reaktion bei Anwendung eines gemischten Katalysators aus Nickeloxyd und Tonerde.

Ihr Verlauf kann folgendermaßen erklärt werden: Es spaltet sich aus 2 Mol. Natriumlactat 1 Mol. Wasser ab, und es entsteht Dimethyl-äpfelsäure, die jedoch nicht isoliert wurde; das Natriumsalz dieser Säure ist unter den gegebenen Bedingungen unbeständig und spaltet unter dem Einfluß der Katalysatoren sofort Methylalkohol ab, wobei methyl-bernsteinsaures Natrium entsteht. Diese Hauptreaktion wird von zwei Nebenreaktionen begleitet: 1. Bildung bedeutender Mengen Natriumcarbonat und Methan (analog der Bildung von Kohlenwasserstoffen beim Hydrieren von mandelsaurem Natrium); 2. Bildung einer ganzen Reihe von einbasischen Säuren, deren Auftreten unter den Reaktions-

¹⁾ B. 59, 306 [1926], vergl. auch die voranstehende Mitteilung.