

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.)

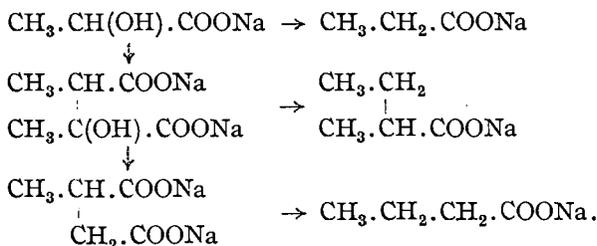
Wie in früheren Arbeiten¹⁾ gezeigt wurde, findet beim Hydrieren des mandelsauren Natriums in wäßriger Lösung in einem Hochdruck-Apparat bei Gegenwart von Nickeloxyd als Katalysator Reduktion des Hydroxyls, sowie Abspaltung von Kohlendioxyd unter Kohlenwasserstoff-Bildung statt. Analoge Reaktionen konnte 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.

produkten leicht erklärt werden kann: Propionsäure, deren Bildung ohne weiteres zu erwarten war, entsteht direkt aus der Milchsäure; die übrigen Säuren müssen dagegen aus zweibasischen Säuren durch Abspaltung einer COONa-Gruppe entstanden sein: *n*-Buttersäure aus Methyl-bernsteinsäure (diese Reaktion findet auch statt, wenn Lösungen der Methyl-bernsteinsäure bei Gegenwart von Uranoxyd²⁾ dem Sonnenlicht ausgesetzt werden), Methyl-äthyl-essigsäure aus der hypothetischen Dimethyl-äpfelsäure durch Abspaltung eines Carboxyls und Reduktion des Hydroxyls. Die Bildung einer unbedeutenden Menge höher siedender Säuren muß dagegen vorläufig noch unaufgeklärt bleiben. Nicht aufgeklärt ist bisher auch die Natur des bei dieser Reaktion ebenfalls in nur kleiner Menge entstehenden, angenehm riechenden Öls, das in sehr weiten Grenzen siedet. Auf Grund des Geruchs und einiger Reaktionen kann angenommen werden, daß es aus sekundären Alkoholen, möglicherweise aus Diäthyl-carbinol, besteht.

Die Gesamtreaktion kann demnach durch folgendes Schema veranschaulicht werden, in welchem die Hauptreaktion durch gestrichelte Pfeile bezeichnet ist:



Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Wasserstoff auf gelöstes Natriumlactat bei Gegenwart von Nickeloxyd und Tonerde unter Druck.

Die Reaktion wurde in einem Hochdruck-Apparat (Inhalt 1 l) ausgeführt. Es befand sich darin eine Lösung von 70 g Natriumlactat in 75 ccm Wasser, als Katalysator wurden 6 g Nickeloxyd und 6 g Tonerde zugefügt, dann wurde Wasserstoff bis zu 70 Atm. Druck eingepumpt. Die Reaktion wurde dann ungefähr 12 Stdn. bei 270° im Gang erhalten. Während dieser Zeit nahm der Druck etwas ab; nach Abkühlung des Apparates betrug er nur noch 50 Atm. Die Analyse der Gase ergab:

0.6% CO₂, 19.2% CH₄, 79.3% H₂.

Der Apparat wurde entleert und mehrmals mit Wasser ausgespült. Auf der Oberfläche der Lösung schwammen geringe Mengen (1½–2 ccm) eines Öls, das mit Wasserdampf abdestilliert wurde; es war schwach gelb gefärbt, zeichnete sich durch starken, angenehmen Geruch aus und siedete in sehr weiten Temperatur-Grenzen (110–240°). Die Analyse des Öles ergab:

72.12% C, 11.43% H.

Die Salz-Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert und eingedampft. In einer entnommenen Einwaage wurde das Carbonat titriert; gef. nach Umrechnung ca. 17.4 g Na₂CO₃, die aus 36.9 g Natriumlactat entstanden sein müssen.

²⁾ Seekamp, A. 133, 254.

Die Salze wurden dann in Wasser gelöst und durch die theoretische Menge Schwefelsäure zersetzt. Die wäßrige Lösung wurde bis zur beginnenden Krystallisation des Natriumsulfats abgedampft, das Glauber-Salz abfiltriert, etwas nachgewaschen und die Lösung dann noch einmal bis fast zur Trockne abgedampft. Der Rückstand erstarrte bald zu einer kompakten Masse. Zur Abtrennung der Methyl-bernsteinsäure wurde die zerkleinerte Masse mit Äther extrahiert. Nach dem Abdunsten des Äthers enthielt die abgeschiedene Säure gewisse Mengen einer öligen Säure, zu deren Entfernung sie auf einer Tonplatte abgepreßt, dann aus Benzol umkrystallisiert wurde. Die Methyl-bernsteinsäure ist in kaltem Benzol schwer, in heißem ziemlich leicht löslich. Selbst nach mehrmaligem Umkrystallisieren zeigte die Säure einen zu niedrigen Schmelzpunkt: 105° , statt $112-115^{\circ}$.

Zwei Probe-Einwagen der Säure wurden mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkali unter Benutzung von Phenol-phthalein titriert, hierbei verbrauchte:

die Einwage von 0.1208 g 9.16 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Alkali,
 „ „ „ 0.1212 g 9.20 ccm „ „

folglich sind, genau der Theorie entsprechend, 1.52 % Carboxyl-Wasserstoff vorhanden.

Die Methyl-bernsteinsäure hat ein asymmetrisches C-Atom und kann dementsprechend in optische Antipoden zerlegt werden. Die Spaltung wurde mittels Brucins ausgeführt; bei der fraktionierten Krystallisation fielen sehr große Krystalle des Salzes der *d*-Säure aus, jeder einzelne im Gewicht von mehreren Grammen. Die daraus erhaltene freie Säure schmolz bei 111° . Eine 8.41-proz. Lösung der Säure ($d_{21.5}^{21.5}$: 1.019) lieferte im 20-cm-Rohr für die optische Drehung Werte (0.65°), die bedeutend hinter den von E. Fischer³⁾ gefundenen Zahlen zurückblieben.

Die Analyse der Säure ergab: 0.2732 g Sbst.: 0.4564 g CO_2 , 0.1490 g H_2O . — 0.2239 g Sbst.: 0.3739 g CO_2 , 0.1214 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 45.46, H 6.06. Gef. C 45.56, 45.55, H 6.10, 6.06.

Es wurden auch die Ester der Säure dargestellt:

Diäthylester (Sdp. $217-218^{\circ}$; $n_D^{18} = 1.4210$; $d_0^{18.5} = 1.0154$). — 0.1217 g Sbst.: 0.2552 g CO_2 , 0.0945 g H_2O . — 0.1642 g Sbst.: 0.3467 g CO_2 , 0.1264 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 57.46, H 8.51. Gef. C 57.19, 57.59, H 8.68, 8.61.

Dimethylester (Sdp. $196-198^{\circ}$; $n_D^{16.5} = 1.4221$). — 0.1188 g Sbst.: 0.2315 g CO_2 , 0.0800 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 52.50, H 7.50. Gef. C 53.14, H 7.53.

Die Ausbeute an Methyl-bernsteinsäure erreichte 15.5 g, d. s. ungefähr 35 % der theoretischen Menge.

Die Lösung der bei der Reaktion erhaltenen Salze wurde mit Säure zersetzt und abdestilliert; in das Destillat gingen die einbasischen Säuren über, von denen ein Teil, Propionsäure und *n*-Buttersäure, sich in Wasser löste; die anderen, deren Menge nur sehr gering erschien ($1\frac{1}{2}-2$ ccm), waren unlöslich und bildeten an der Oberfläche der Lösung eine ölige Schicht. Die Ausbeute an Natriumsalzen der einbasischen Säuren schwankte bei verschiedenen Versuchen; im Durchschnitt betrug sie ungefähr 6–7 g; d. h. etwa 10 % des Natriumlactats waren zur Bildung der einbasischen Säuren verbraucht.

³⁾ A. 365, 18.

Die abgeschiedenen Säuren wurden in folgende Fraktionen zerlegt:

I. Sdp. 138—145°: Propionsäure; $n_D^{20} = 1.3870$; $d_4^{20} = 0.9851$.

$C_3H_6O_2$. Ber. C 48.65, H 8.11. Gef. C 48.28, H 8.42.

Der Methyl ester siedete bei 75—82°; $d_4^{20} = 0.9142$.

$C_4H_8O_2$. Ber. C 54.55, H 9.09. Gef. C 53.35, H 9.42.

II. Sdp. 145—155°: Gemisch von Propionsäure und *n*-Buttersäure; $d_4^{19.5} = 0.9694$; $n_D^{20} = 1.3905$; die Analyse ergab: C 52.13, H 9.02.

III. Sdp. 160—170°, vorwiegend *n*-Buttersäure; $d_4^{21.5} = 0.9535$; $n_D^{20} = 1.3965$.

$C_4H_8O_2$. Ber. C 54.55, H 9.09. Gef. C 55.02, H 9.31.

Methylester (Sdp. 95—105°):

$C_5H_{10}O_2$. Ber. C 58.82, H 9.80. Gef. C 57.91, H 9.88.

IV. Sdp. 180—200° (anscheinend vorwiegend Methyl-äthyl-essigsäure): $d_4^{21} = 0.9402$; $n_D^{20} = 1.4060$.

$C_5H_{10}O_2$. Ber. C 58.82, H 9.80. Gef. C 59.60, H 9.84.

V. Sdp. 200—225°: $d_4^{21} = 0.9329$; $n_D^{21} = 1.4223$; gef. C 64.09, H 14.84.

Verkohlung oder Verharzung wurde nicht beobachtet.

Die Reaktion mit nur einem Katalysator, Nickeloxyd, verläuft analog, nur ist die Ausbeute an Methyl-bernsteinsäure geringer (nicht über 10 g Säure aus derselben Salzmenge wie oben), die der einbasischen Säuren größer. Die Methyl-bernsteinsäure zeigte auch nach dem Umkrystallisieren einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt (101°), als das bei Anwendung von Nickeloxyd + Tonerde gewonnene Präparat.

Einwirkung von hohen Temperaturen und Drucken auf Natrium-methylsuccinat in Gegenwart von Nickeloxyd.

Ein Gemisch aus 28 g Salz und 3 g Nickeloxyd wurde in den 1 l fassenden Hochdruck-Apparat eingetragen, Wasserstoff bis zu 60 Atm. Druck eingepumpt und der Apparat dann 1½ Tage auf 280—290° erhitzt. Die Drucksenkung nach der Reaktion betrug ungefähr 3 Atm. Das Salz wurde mit Wasser extrahiert; ein charakteristischer Geruch, wie nach der Reaktion mit Milchsäure, wurde nicht beobachtet. Die Lösung zeigte alkalische Reaktion; nachdem die Säuren durch die theoretische Menge Schwefelsäure ausgeschieden waren, wurde ebenso wie beim Natriumlactat verfahren. Die wieder abgeschiedene Methyl-bernsteinsäure schmolz, aus Äther umkrystallisiert, bereits bei 98°. Aus der abgedampften, mit Alkali neutralisierten, wäßrigen Lösung wurde das Natriumsalz der Säure und dann durch Destillieren mit Phosphorsäure die Säure selbst isoliert, jedoch in der sehr unbedeutenden Menge von nur wenigen Zehntel Gramm, so daß nur einige qualitative Reaktionen ausgeführt werden konnten. Die Säure war in Wasser löslich und wurde durch Calciumchlorid wieder ausgesalzen. Sie roch nach Buttersäure.

Leningrad, Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften, 30. Juni 1926.