



Zwischenprodukt der Reaktion dürfte durch Reduktion der Brenztraubensäure entstehende Milchsäure anzunehmen sein, die sich dann in der früher beschriebenen Weise weiter umwandelt.

### Beschreibung der Versuche.

#### Kondensation der Glykolsäure.

Zu den Versuchen wurde eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Natrium-Glykoylat in 100 ccm Wasser verwendet. Der Katalysator bestand aus 5 g Nickeloxyd und 5 g Tonerde. Die Reaktion wurde in einem 375 ccm fassenden Hochdruck-Apparat ausgeführt, in den Wasserstoff bis zu 85 Atm. Druck hineingepumpt wurde. Die Kondensation verlief am besten bei 220–230°. Der Wasserstoff-Druck sank langsam; insgesamt dauerte die Reaktion ungefähr 24 Stdn. Nach beendigtem Versuch war im Apparat noch ein Druck von 65 Atm. vorhanden. Die Gase bestanden aus CO<sub>2</sub> 12.5%, CH<sub>4</sub> 13%, H<sub>2</sub> 74.5%.

Die Salz-Lösung wurde aus dem Apparat herausgegossen und letzterer mehrmals mit Wasser nachgespült. An der Oberfläche der Lösung schwamm ein stark riechendes Öl, das mit Wasserdampf leicht überdestilliert werden konnte. Das Öl wurde mit Äther extrahiert und der Äther abdestilliert; das Öl ging zwischen 110° und 170° über, doch blieb hierbei ein beträchtlicher Teil zurück, der nicht unzersetzt destilliert werden konnte. Die vom Öl befreite Salzlösung wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand gewogen und durch Titrieren der Carbonat-Gehalt bestimmt, der stark schwankte, aber mit steigender Reaktionstemperatur erheblich anwuchs. So wurden bei 270° ungefähr 72%, bei 255° 63%, bei 220° ca. 50% Carbonat erhalten.

Das Salz wurde in Wasser gelöst und mit der theoretischen Menge Schwefelsäure zersetzt; dann wurde bis zur beginnenden Krystallisation eingeeengt, das ausgeschiedene Natriumsulfat abfiltriert und das Abdestillieren fast bis zur Trockne fortgesetzt. Der feste Rückstand wurde getrocknet und mehrmals mit Äther extrahiert. Das saure Destillat enthielt geringe Mengen einer öligen Säure, die mit Äther extrahiert wurde. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Äther abdestilliert, die zurückbleibende geringe Menge Säure gleichfalls destilliert; sie ging in sehr weiten Grenzen (von 160–225°) über, so daß es unmöglich war, sie näher zu untersuchen.

Der bei 160° siedende Anteil wurde analysiert:

0.2590 g Sbst.: 0.5829 g CO<sub>2</sub>, 0.2348 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 61.38, H 10.14. — 0.2519 g Sbst.: 0.5688 g CO<sub>2</sub>, 0.2314 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 61.58, H 10.04.

Die nach der Äther-Extraktion zurückbleibende saure Lösung wurde mit Natronlauge neutralisiert, zur Trockne eingedampft und das erhaltene Salz bei 140° getrocknet. Sein Gewicht schwankte je nach den Versuchsbedingungen: Bei 255° wurden 7.5 g, bei 220° 12 g erhalten. Nach allen seinen Reaktionen (Kakodyl-Geruch beim Erhitzen mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Essigester-Bildung mit Alkohol + Schwefelsäure, Rotfärbung mit FeCl<sub>3</sub>, Schwärzung des ursprünglich weißen Silbersalzes) handelte es sich um ein Gemisch von Natriumacetat mit etwas Natriumformiat.

Der ätherische Extrakt ergab beim Abdestillieren des Äthers ein dickes Öl (ungefähr 6.5 g bei 250° Versuchs-Temperatur), das bei langem Stehen im Vakuum erstarrte. Die auf einer Tonplatte abgepreßten Krystalle schmolzen bei 167°, nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Wasser bei 184°; bei raschem Erhitzen sublimierte die Säure. Die Eigenschaften und

Analysen, sowie die Pyrrol-Bildung beim Erhitzen des Ammoniumsalzes mit Zinkstaub bewiesen, daß es sich um Bernsteinsäure handelte. Die Ausbeute an Roh-Säure betrug nicht mehr als 6%.

0.2579 g Sbst. (Schmp. 184°): 0.3867 g CO<sub>2</sub>, 0.1148 g H<sub>2</sub>O. — 0.2324 g Sbst. (Schmp. 178°): 0.3401 g CO<sub>2</sub>, 0.1044 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 40.66, H 5.12. Gef. C 40.89, 39.91, H 4.98, 5.03.

#### Kondensation der Brenztraubensäure.

0.5 g Mol.-Gew. des Natriumsalzes wurden in 100 ccm Wasser gelöst und im Hochdruck-Apparat mit 5 g Nickeloxyd und 5 g Tonerde unter 90 Atm. Wasserstoff-Druck ungefähr 24 Stdn. auf 230° erhitzt. Der Druck fiel schließlich auf 63 Atm.

Die nach Beendigung der Reaktion aus dem Apparat entnommene, alkalische Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert, sie enthielt ungefähr 20% Carbonat. Das an der Oberfläche schwimmende, stark riechende Öl wurde mit Wasserdampf abdestilliert, die zurückbleibende Lösung mit der theoretischen Menge Schwefelsäure zerlegt und zur Trockne eingedampft. Das saure Destillat enthielt eine geringe Menge unlöslicher, nicht weiter untersuchter Säuren; in der sauren Lösung waren 20% löslicher einbasischer Säuren vorhanden.

Der ätherische Extrakt aus dem trocknen Rückstand nach dem Abdestillieren der flüchtigen Säuren lieferte 12 g eines Öles, das beim Stehen im Vakuum krystallinisch erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol hatte die Säure den Schmp. 107°.

0.1352 g Sbst. verbrauchten 10.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Alkali, entspr. einem Mol.-Gew. von 133.8 (theoret. für Methyl-bernsteinsäure: 132).

0.1835 g Sbst.: 0.3096 g CO<sub>2</sub>, 0.0971 g H<sub>2</sub>O. — 0.1692 g Sbst.: 0.2837 g CO<sub>2</sub>, 0.0922 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 45.45, H 6.12. Gef. C 46.03, 45.73, H 5.92, 6.09.

#### Reaktion mit Brenztraubensäure bei 265°.

Eine Lösung von 0.33 Mol. der Säure in 30 ccm Wasser wurde im Hochdruck-Apparat mit 3 g Nickeloxyd und 2 g Tonerde unter 75 Atm. Wasserstoff-Druck erhitzt. Reaktionsdauer 12 Stdn.; der Druck fiel schließlich auf 63 Atm. Die Gasanalyse ergab: CO<sub>2</sub> 6.5%, CH<sub>4</sub> 4%, H<sub>2</sub> 89.5%.

Die dem Apparat entnommene dicke Lösung war schwach gelb gefärbt, bräunte sich aber rasch an der Luft. An der Oberfläche schwamm ein stark riechendes Öl. Die Carbonat-Menge, durch Titrieren bestimmt, betrug 35%. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure schied sich viel Harz ab, das von der wäßrigen Lösung getrennt wurde. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Äther extrahiert. Dieser nahm nur etwa 0.2 g Methyl-bernsteinsäure auf, die aus Benzin umkrystallisiert, bei ungefähr 100° schmolz.

### 351. W. Ipätiew und G. Rasuwajew: Reduktion mehrbasischer $\alpha$ -Oxy-säuren bei kombinierter Einwirkung von Katalysatoren.

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wissenschaften in Leningrad.]

(Eingegangen am 15. Juni 1927.)

In früheren Arbeiten über einbasische  $\alpha$ -Oxy-säuren wurde gezeigt, daß ihre Natriumsalze unter dem Einfluß eines aus Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestehenden Katalysators und unter Wasserstoff-Druck sich zu einer zweibasischen Säure