

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 CO₂, 0.1148 g H₂O. — 0.2324 g Sbst. (Schmp. 178°): 0.3401 g CO₂, 0.1044 g H₂O.

C₄H₆O₄. 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 CO₂, 0.0971 g H₂O. — 0.1692 g Sbst.: 0.2837 g CO₂, 0.0922 g H₂O.

C₅H₈O₄. 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: CO₂ 6.5%, CH₄ 4%, H₂ 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 α -Oxy-säuren bei kombinierter Einwirkung von Katalysatoren.**

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

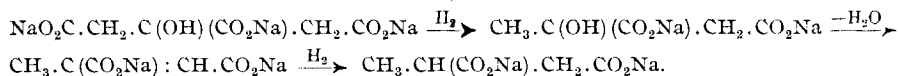
(Eingegangen am 15. Juni 1927.)

In früheren Arbeiten über einbasische α -Oxy-säuren wurde gezeigt, daß ihre Natriumsalze unter dem Einfluß eines aus Ni₂O₃ und Al₂O₃ bestehenden Katalysators und unter Wasserstoff-Druck sich zu einer zweibasischen Säure

kondensieren und außerdem eine Reihe einbasischer Säuren geben. In der vorliegenden Arbeit wurde die Einwirkung desselben gemischten Katalysators auf die Salze von zwei- und dreibasischen α -Mono- und Dioxy-säuren (Äpfel-, Wein- und Citronensäure) untersucht.

Es zeigte sich, daß in diesen Fällen zwei Reaktionen eintreten: 1. Reduktion der Hydroxylgruppe durch den Wasserstoff unter Bildung der entsprechenden gesättigten mehrbasischen Säure und 2. Zerfall des Moleküls in einbasische Säuren. Erstere Reaktion wurde nur an den beiden ersten Säuren beobachtet, die hierbei Bernsteinsäure liefern, jedoch in sehr verschiedener Menge: Äpfelsäure ergab bis zu 50%, Weinsäure hingegen nur geringe Mengen. Es scheint dies an der zweiten Oxygruppe zu liegen, deren Nachbarschaft den glatten Verlauf der Reaktion hemmt. Der Zerfall des Säure-Moleküls führte zu Ameisensäure, Essigsäure, Carbonat und Methan.

Eine Reduktion der Hydroxylgruppe in der Citronensäure unter Bildung der entsprechenden dreibasischen Säure konnte nicht beobachtet werden, da stets gleichzeitig Nebenreaktionen auftraten; z. B.:



Die Ausbeute an Methyl-bernsteinsäure ist etwas höher als 30%. Die gleiche Abspaltung von CO_2 und Wasser findet bekanntlich bei der trocknen Destillation der Citronensäure statt, die unter anderen Produkten auch Itaconsäure¹⁾ liefert.

Beschreibung der Versuche.

Natriummalat.

Eine Lösung von 0.3 Mol.-Gew. des Salzes in 100 ccm Wasser wurde in einen 375 ccm fassenden Hochdruck-Apparat eingefüllt; der Katalysator bestand aus 5 g Nickeloxyd und 3 g Tonerde; Wasserstoff wurde bis zu 100 Atm. Druck eingepumpt; es wurde 24 Stdn. auf ungefähr 250° erhitzt. Der Druck nahm ziemlich langsam ab; nach Beendigung der Reaktion betrug er noch 58 Atm.

Die Gase hatten folgende Zusammensetzung: CO_2 4%, CH_4 10%, H_2 86%.

Die Lösung reagierte alkalisch und enthielt durchschnittlich 10% Carbonat. Sie wurde mit der theoretischen Menge Schwefelsäure zerlegt, das beim Einengen auskrystallisierte Natriumsulfat abfiltriert, die Mutterlauge wiederum bis zur beginnenden Krystallisation abdestilliert usw., bis alles zur Trockne gebracht war.

Der im Vakuum getrocknete Rückstand wurde mit Äther extrahiert, während im sauren Destillat der Säuregehalt titrimetrisch bestimmt wurde; er betrug 27%. Dann wurde die gesamte saure Lösung mit Natronlauge neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand erwies sich als ein Gemisch von Salzen der Ameisensäure und der Essigsäure.

Aus dem ätherischen Extrakt des obigen Destillations-Rückstandes resultierten 22 g eines Öles, das erst beim Stehen im Vakuum krystallinisch erstarrte. Die Säure wurde vom Öl abgepreßt und einige Male aus Wasser umkrystallisiert; sie hatte den Schmp. 184°.

¹⁾ Crasso, A. 34, 61.

Titrierung der Säure: 0.1463 g verbrauchten 12.5 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Alkali-Lösung, entspr. einem Mol.-Gew. von 117.0 statt des theoretischen von 118.

0.2560 g Sbst.: 0.3808 g CO₂, 0.1133 g H₂O.

C₄H₆O₄. Ber. C 40.66, H 5.12. Gef. C 40.57, H 4.97.

Es lag mithin Bernsteinsäure vor, von welcher im Rohzustand mehr als 50% erhalten wurden; von diesen ging jedoch ein beträchtlicher Teil beim Umkrystallisieren verloren.

Natriumtartrat.

Eine Lösung von 0.2 Mol.-Gew. des Salzes in 100 ccm Wasser wurde in den Hochdruck-Apparat eingefüllt; der Katalysator bestand aus 5 g Nickeloxyd und 3 g Tonerde. Wasserstoff wurde bis zu 85 Atm. Druck eingepumpt. Der Apparat wurde ungefähr 24 Stdn. auf 245–250° erhitzt, bis die Druckabnahme aufgehört hatte. Es blieb dann ein Druck von 62 Atm.

Die Zusammensetzung der Gase war folgende: CO₂ 8%, CH₄ 7.5%, H₂ 84.5%.

In der alkalischen Lösung ließen sich durch Titrieren ungefähr 25% Carbonat nachweisen. Nach Zerlegung mit der theoretischen Menge Schwefelsäure wurde die Lösung genau wie bei dem Versuch mit Natriummalat aufgearbeitet. Die abdestillierte saure Lösung enthielt ungefähr 20% Säuren, hauptsächlich Ameisensäure.

Der ätherische Extrakt aus dem Rückstand nach dem Abdestillieren der Ameisensäure und Essigsäure hinterließ ein dickes Öl (18 g), das beim Erhitzen des aus ihm dargestellten Ammoniumsalzes mit Zinkstaub die Pyrrol-Reaktion mit dem Fichtenspan zeigte, mithin Bernsteinsäure enthielt. Trotz langen Stehens im Vakuum schied sich jedoch nur eine sehr geringe Menge dieser Säure krystallinisch ab. Sie wurde auf einer Tonplatte abgepreßt, aus Wasser umkrystallisiert, und hatte den Schmp. 185°.

0.0975 g Sbst.: 0.1454 g CO₂, 0.0433 g H₂O.

C₄H₆O₄. Ber. C 40.66, H 5.12. Gef. C 40.67, H 4.97.

Die nicht zur Krystallisation gelangte ölige Säure wurde durch Erhitzen mit der 10-fachen Menge absol. Alkohols (+ Schwefelsäure) esterifiziert. Aus dem Ester wurde die dem Bernsteinsäure-diäthylester entsprechende, bei 215–218° siedende Fraktion abdestilliert; $d_4^{20} = 1.0430$, $n_D^{20} = 1.4256$.

0.1984 g Sbst.: 0.4042 g CO₂, 0.1431 g H₂O. — 0.3109 g Sbst.: 0.6347 g CO₂, 0.2221 g H₂O.

C₈H₁₄O₄. Ber. C 55.14, H 8.10. Gef. C 55.68, 55.57, H 8.01, 8.06.

Natriumcitrat.

In den Hochdruck-Apparat wurde eine Lösung von 0.2 Mol.-Gew. des Salzes in 100 ccm Wasser eingefüllt. Als Katalysator dienten wie früher 5 g Nickeloxyd und 3 g Tonerde. Wasserstoff wurde bis auf 60 Atm. eingepumpt. Die Reaktion wurde bei 250–260° durchgeführt; Konstanz des Druckes war nach 36 Stdn. erreicht. Es blieb ein Druck von 35 Atm.

Die Zusammensetzung der Gase war die folgende: CO₂ 2.0%, CH₄ 5.7%, H₂ 92%.

Wie in den früheren Fällen wurde die Menge des bei der Reaktion entstandenen Carbonates durch Titrieren bestimmt; sie betrug durchschnittlich ungefähr 25%. Die abdestillierte saure Flüssigkeit bestand nach der Zerlegung der Lösung mit der theoretischen Menge Schwefelsäure aus durch-

schnittlich 25% Ameisensäure und Essigsäure, sowie aus einer höheren Säure, die sich leicht durch Äther extrahieren ließ, jedoch nicht näher untersucht werden konnte.

Aus dem Rückstande nach dem Abdestillieren der flüchtigen Säuren wurde die Methyl-bernsteinsäure mit Äther extrahiert; Ausbeute 8 g, d. h. ungefähr 30% d. Th. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzol, in dem sie beim Erwärmen leicht, in der Kälte sehr schwer löslich ist, zeigte die Säure den Schmp. 106°.

0.1809 g Sbst.: 0.3012 g CO₂, 0.0967 g H₂O.

C₅H₈O₄. Ber. C 45.45, H 6.07. Gef. C 45.32, H 5.98.

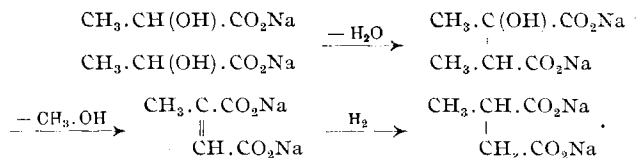
352. G. Rasuwajew: Kombinierte Einwirkung von Katalysatoren (Nickeloxyd und Tonerde) auf Lösungen substituierter Oxy-bernsteinsäuren unter hohem Wasserstoff-Druck und bei hoher Temperatur.

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

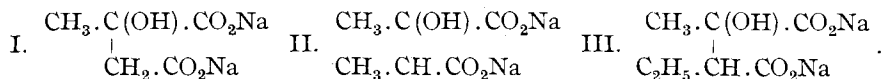
(Eingegangen am 15. Juni 1927.)

In einer Arbeit von W. Ipatiew und G. Rasuwajew¹⁾ wurde gezeigt, daß Natriumlactat in wäßriger Lösung bei der Einwirkung des Wasserstoffs unter hohem Druck in Gegenwart eines gemischten Katalysators (Nickeloxyd und Tonerde) sich zu einer zweibasischen Säure, der Methyl-bernsteinsäure, kondensiert.

Zur Erläuterung dieser Reaktion wurde folgendes Schema vorgeschlagen:



Die hiernach zu vermutende α -Oxy- α' -dimethyl-bernsteinsäure wurde in den Reaktionsprodukten jedoch nicht aufgefunden; deshalb war es von Interesse, um das Schema bestätigen zu können, die Einwirkung des Katalysators auf das Natriumsalz der α -Oxy- α' -dimethyl-bernsteinsäure selbst unter denselben Bedingungen, bei denen die Kondensation der Milchsäure stattfindet, d. h. unter 60–80 Atm. Wasserstoff-Druck und ungefähr 250°, zu untersuchen. Zum genaueren Studium der Reaktion wurden dann, außer der α -Oxy- α' -dimethyl-bernsteinsäure (II), noch die α -Oxy- α -methyl-bernsteinsäure (I) und die α -Oxy- α -methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure (III) herangezogen.



Aus den Salzen aller drei Säuren wurde Methyl-bernsteinsäure erhalten, deren Bildung man durch Abspaltung von Wasser aus der I., von Methylalkohol aus der II. und von Äthylalkohol aus der III. Säure mit

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 1345; B 59, 2031 [1926]; vergl. auch die beiden voranstehenden Arbeiten.