

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.

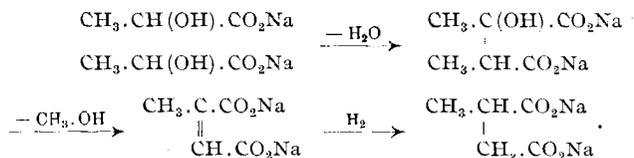
352. G. Rasuwajew: Kombinierte Einwirkung von Katalysatoren (Nickeloxyd und Tonerde) auf Lösungen substituierter Oxy-bernsteinsäuren unter hohem Wasserstoff-Druck und bei hoher Temperatur.

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

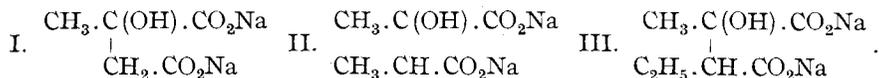
(Eingegangen am 15. Juni 1927.)

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 , 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 , 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 , 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.

daran anschließender Hydrierung der hierbei entstehenden ungesättigten Säuren erklären kann. Die katalytische Abspaltung einer Methylgruppe aus der II. und einer Äthylgruppe aus der III. Säure ist interessant, da bei der Destillation dieser Säuren Wasser-Abspaltung stattfindet²⁾, d. h. es wird das Wasserstoff-Atom, das an demselben Kohlenstoff-Atom wie die Methyl- bzw. Äthyl-Gruppe sitzt, abgespalten. Die Ausbeute an Methylbernsteinsäure schwankt in allen Fällen innerhalb der gleichen Grenzen von etwa 25–30%.

Neben der Bildung von Methylbernsteinsäure findet stets eine Spaltung des Säure-Moleküls unter Bildung von Methan, Carbonat und einer Reihe einbasischer Säuren statt. Auch Ameisensäure konnte in allen Fällen nachgewiesen werden; sie bildet sich entweder unmittelbar bei der Einwirkung des Wasserstoffs auf die sich abspaltende Gruppe oder aber durch Nachwirkung des Wasserstoffs auf das Carbonat. Außer der Ameisensäure wurde in allen drei Fällen noch Essigsäure gefunden. Die Ausbeute an diesen beiden Säuren ist am größten bei der α -Oxy- α -methylbernsteinsäure (45%), am kleinsten bei der α -Oxy- α -methyl- α' -äthylbernsteinsäure (16%). In umgekehrter Folge steigt der Gehalt an höheren einbasischen Säuren. Bei der letztgenannten Säure wurde eine sehr bedeutende Menge (bis zu 30%) Buttersäure gefunden. Ihre Bildung ist durch Spaltung zwischen den beiden mittelständigen Kohlenstoffatomen, α und α' , zu erklären.

In allen Fällen tritt bei der Reaktion auch ein intensiv riechendes Öl auf, das dem bei der Natriumlactat-Kondensation entstehenden Öl ähnlich ist. Leider entsteht es immer in so geringer Menge und siedet in so weiten Temperatur-Grenzen, daß es unmöglich war, seine chemische Natur auch nur annähernd festzustellen.

Beschreibung der Versuche.

Die drei zu untersuchenden Säuren wurden nach Michael und Tissot (l. c.) durch Einwirkung von Salzsäure auf eine ätherische Lösung des entsprechenden Acetessigesters dargestellt, die weitere Aufarbeitung der ätherischen Lösung wurde nach Bergrat und Komppa ausgeführt. Die erhaltenen Säuren stellten sehr dicke, zähe Massen dar, die erst nach langem Stehen im Vakuum kristallinisch erstarrten.

Die im Folgenden bei der Beschreibung der Versuchsergebnisse gebrachten Berechnungen sind sämtlich auf Äquivalente (nach der Carboxyl-Gruppe) bezogen. Hinzugefügt sei noch, daß alle Reaktionen sehr glatt verlaufen, in keinem Fall wurde Bildung von harzigen Produkten beobachtet.

α -Oxy- α -methylbernsteinsaures Natrium.

Die Lösung von 0.24 Mol.-Gew. dieses Salzes in 100 ccm Wasser wurde in einen Ipatiewschen Hochdruck-Apparat eingefüllt und der aus 5 g Nickeloxyd und 3 g Tonerde bestehende Katalysator zugesetzt. Wasserstoff wurde bis zu 70 Atm. Druck eingepumpt. Der Apparat wurde so lange auf 245–255° erhitzt, bis die Abnahme des Wasserstoff-Druckes völlig aufgehört hatte (ungefähr 15 Std.). Der Druck im wieder abgekühlten Apparat betrug 58 Atm. Die Reaktionsgase enthielten etwa 6% CO₂, das übrige war Wasserstoff. Die aus dem Apparat entnommene und vom Katalysator abfiltrierte

²⁾ Michael, Tissot, Journ. prakt. Chem. [2] 46, 298.

Lösung war vollständig klar. Sie reagierte alkalisch; 5 ccm wurden mit 9.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure aus titriert, die, auf das Carbonat der Gesamtlösung umgerechnet, etwa 10% entsprechen.

Die Lösung wurde dann mit der theoretischen Menge Schwefelsäure zerlegt und bis zum Beginn der Krystallisation des Natriumsulfats eingengt. Die ausgeschiedenen Salz-Krystalle wurden auf einer Nutsche abgesogen und das Filtrat fast bis zur Trockne abdestilliert. Das Destillat enthielt 43% Säuren. Die Lösung wurde mit Natronlauge neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Das so erhaltene Salz gab die bekannten Reaktionen der Ameisensäure und der Essigsäure.

Der Destillations-Rückstand wurde mit Alkohol versetzt, vom unlöslichen Natriumsulfat abfiltriert, der Alkohol abdestilliert und die Methyl-bernsteinsäure mit Äther extrahiert; sie wurde beim Verdunsten des Äthers direkt ziemlich rein, ohne ölige Beimengungen, in einer Ausbeute von 10 g, d. h. von etwa 30% der theoretischen Menge, erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz sie bei 105—106°.

Titration der Säure: 0.2551 g Sbst. verbrauchten 15.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Alkali-Lösung, hiernach Mol.-Gew. 134.0 (theoretisch 132).

0.3347 g Sbst.: 0.5606 g CO₂, 0.1740 g H₂O.

C₅H₈O₄. Ber. C 45.45, H 6.07. Gef. C 45.68, H 5.82.

α -Oxy- α , α' -dimethyl-bernsteinsaures Natrium.

Eine Lösung von 0.1 Mol.-Gew. des Salzes in 50 ccm Wasser wurde in den Hochdruck-Apparat eingefüllt, der Katalysator (3 g Nickeloxyd und 2 g Tonerde) zugegeben und Wasserstoff bis zu 60 Atm. Druck eingepumpt. Der Apparat wurde bis zur Druck-Konstanz (ungefähr 5—6 Stdn.) auf 245° erhitzt. Der Restdruck im abgekühlten Apparat betrug 55 Atm.

Die Gase bestanden aus CO₂ 3.6%, CH₄ 4.0%, H₂ 93%.

Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung hatte einen intensiven Geruch. An der Oberfläche schwamm in kleinen Tropfen ein mit Wasserdampf flüchtiges Öl. Das überdestillierende Öl löste sich ziemlich beträchtlich in Wasser und verhinderte dadurch den Nachweis des Methylalkohols, der in den ersten Anteilen des Destillates enthalten sein mußte. Die zurückbleibende Lösung reagierte alkalisch; die Titration ergab im Durchschnitt aus drei Versuchen 10—15%.

Die Lösung wurde dann mittels der theoretischen Menge Schwefelsäure zerlegt und, wie bei der α -Oxy- α -methyl-bernsteinsäure beschrieben, weiter behandelt. Das saure Destillat wurde mehrmals ausgeäthert; der Äther hinterließ eine bei 150—165° destillierende Säure, die durch Analyse und Eigenschaften als Isobuttersäure erkannt wurde. $d_D^{20} = 0.9454$; $n_D^{20} = 1.3970$.

Titration der Säure: 0.2240 g Sbst. verbrauchten 12.5 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Alkali-Lösung, entspr. einem Mol.-Gew. von 89 (theoret. 88).

0.2153 g Sbst.: 0.4381 g CO₂, 0.1838 g H₂O. — 0.1850 g Sbst.: 0.3764 g CO₂, 0.1588 g H₂O.

C₄H₈O₂. Ber. C 54.50, H 9.16. Gef. C 55.37, 55.52, H 9.55, 9.48.

Das Calciumsalz löste sich in heißem Wasser leichter als in kaltem; das Silbersalz war ein weißer, krystallinischer, in viel Wasser löslicher Niederschlag.

Die nach der Extraktion der Isobuttersäure zurückbleibende saure Lösung wurde mit Soda neutralisiert und zeigte dann alle Nachweis-Reaktionen

der Ameisensäure und der Essigsäure. Die Gesamtmenge der einbasischen Säuren wurde durch Titration bestimmt; sie betrug etwa 45%.

Die wäßrige Lösung der einbasischen Säuren wurde abdestilliert und der feste Rückstand mit Äther extrahiert. Dieser hinterließ Methyl-bernsteinsäure, der ein Öl anhaftete, von dem sie durch Abpressen auf Ton befreit wurde. Aus Benzol, in dem sie gut in der Hitze, sehr wenig in der Kälte löslich war, umkrystallisiert, schmolz die Säure bei 105°. Insgesamt wurden 3.5 g, d. i. ungefähr 30%, erhalten.

0.2644 g Sbst.: 0.4432 g CO₂, 0.1477 g H₂O. — 0.2089 g Sbst.: 0.3498 g CO₂, 0.1142 g H₂O.

C₈H₈O₄. Ber. C 45.45, H 6.07. Gef. C 45.72, 45.67, H 6.25, 6.12.

α-Oxy-α-methyl-α'-äthyl-bernsteinsaures Natrium.

Eine Lösung von 0.2 Mol.-Gew. dieses Salzes in 100 ccm Wasser wurde in den Hochdruck-Apparat eingefüllt, der Katalysator (5 g Nickeloxyd und 3 g Tonerde) zugegeben und Wasserstoff bis zu 60 Atm. Druck eingepumpt. Das Erhitzen des Apparates auf 245—250° bis zur Druck-Konstanz dauerte ungefähr 7 Stdn. Der Gasdruck am Schluß betrug 45 Atm.

Die Gasanalyse ergab für CO₂ ungefähr 1%, für CH₄ ungefähr 6%.

Die aus dem Apparat entnommene Lösung samt den Spülwässern wurde destilliert: mit dem Dampf ging ein stark riechendes Öl über, die folgende Anteile des Destillats zeigten die Jodoform-Reaktion (Äthylalkohol?).

Die zurückbleibende Lösung enthielt ungefähr 11.5% Carbonat. Nach Zerlegung mit der theoretischen Menge Schwefelsäure wurde wie in den früheren Fällen weiter behandelt. Die abdestillierte Lösung enthielt bedeutende Mengen einer öligen Säure; sie wurde mehrmals mit Äther extrahiert. Der Äther wurde abdestilliert und die zurückbleibende Säure fraktioniert.

Sdp. 160—162°: 4.2 g, Sdp. 162—170°: 1.2 g, Sdp. 170—178°: 1.2 g.

Die erste Fraktion wurde nach Analyse und Eigenschaften als Buttersäure erkannt; $d_0^{20} = 0.9583$; $n_D^{20} = 1.3990$. Ihr Calciumsalz ist in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

0.2430 g Sbst.: 0.4880 g CO₂, 0.1941 g H₂O. — 0.1374 g Sbst.: 0.2752 g CO₂, 0.1107 g H₂O.

C₄H₈O₂. Ber. C 54.50, H 9.16. Gef. C 54.77, 54.62, H 8.93, 9.01.

Dritte Fraktion (170—178°): $d_0^{20} = 0.9487$; $n_D^{20} = 1.4053$.

0.2308 g Sbst.: 0.4828 g CO₂, 0.1995 g H₂O. — 0.2118 g Sbst.: 0.4417 g CO₂, 0.1882 g H₂O.

Gef. C 57.07, 56.88, H 9.67, 9.62.

Die Menge der entstandenen Buttersäure betrug nach dem Äquivalent 15% oder 30% der theoretischen Menge. Die nach Extraktion der Buttersäure durch Äther verbleibende saure Lösung wurde mit Soda neutralisiert und eingedampft. Es war ein Gemisch von Salzen der Ameisensäure und der Essigsäure; die durch Titrierung bestimmte Menge dieser beiden Säuren betrug ungefähr 15%.

Nachdem die einbasischen Säuren abdestilliert waren, wurde der Rückstand wieder mit Äther extrahiert; die Lösung enthielt Methyl-bernsteinsäure. Der nach dem Abdunsten des Äthers krystallinisch ausgeschiedenen Säure hafteten jedoch bedeutende Mengen Öl (wahrscheinlich höhere ein-

basische Säuren) an; von diesem Öl wurde die Säure durch Abpressen auf einer Tonplatte befreit. Diese Roh-Säure wog ungefähr 8 g (21% Ausbeute); sie wurde mehrmals aus Benzol umkrystallisiert.

Titration der Säure: 0.1608 g Sbst. verbrauchten 12.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Alkali-Lösung, also Mol.-Gew. 134 (theoret. 132).

0.2351 g Sbst.: 0.3948 g CO_2 , 0.1264 g H_2O . — 0.1836 g Sbst.: 0.3083 g CO_2 , 0.0995 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 45.45, H 6.07. Gef. C 45.80, 45.80, H 6.02, 5.99.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Ipatiew für seine wertvollen Ratschläge und für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

353. W. Ipatiew: Verdrängung der Metalle bzw. ihrer Oxyde aus Lösungen durch Wasserstoff unter Druck.

W. Ipatiew und B. Muromzew: Ausscheidung krystallinischer Hydroxyde des Aluminiums und Chroms aus Lösungen ihrer Salze bei hoher Temperatur unter hohem Druck.

(Eingegangen am 15. Juni 1927; vorgetragen im Rahmen der Russischen Naturforscher-Woche in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 25. Juni 1927.)

In einer Reihe früherer Arbeiten über die Verdrängung der Metalle und ihrer Oxyde aus wäßrigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff unter hohem Druck war es gelungen, die Oxyde einiger Metalle in Krystallen zu erhalten, die meist mit den natürlichen Mineralien identisch waren. Ließ man dagegen Wasserstoff bei hoher Temperatur und unter hohem Druck auf Aluminiumsalze einwirken, so gelang es nicht, das Oxyd bzw. Hydroxyd krystallinisch zu erhalten, sondern es schied sich fast immer amorphes Hydroxyd ab.

Die letzten, von W. Ipatiew gemeinsam mit W. Ipatiew jun.¹⁾ ausgeführten Untersuchungen über die Reduktion des Kupferacetats und -formiats durch Wasserstoff unter Druck haben indessen gezeigt, daß die Krystallisation vielfach durch die Gegenwart von Wasserstoff-Ionen begünstigt wird, und diese Tatsache brachte uns auf den Gedanken, die Verdrängung von Oxyden unter Druck in stark sauren Lösungen statt in neutralen, wie es bisher geschah, vorzunehmen. Unsere Vermutungen bestätigten sich, und wir sind nunmehr in der Lage, unabhängig von den Versuchsbedingungen, mit Sicherheit krystallinische Aluminium- und Chromhydroxyde, und zwar stets von der gleichen Zusammensetzung, $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$, darzustellen. Bekanntlich können Hydrate der Tonerde und des Chromoxyds verschiedene Zusammensetzung haben, insbesondere zeichnen sich die letzteren durch Mannigfaltigkeit aus, und es besteht die Annahme, daß zwischen 15° und 280° keine bestimmten Chromhydroxyde existieren, sondern daß ihr Wasser-Gehalt durch Temperatur, Druck und andere Bedingungen bestimmt wird.

Zur Darstellung der Metalloxyde gingen wir von den Nitraten aus, da in diesem Falle am wenigsten die Bildung von Nebenprodukten, welche die

¹⁾ vergl. die auf S. 1982 folgende Abhandlung.