

sich der Phosphor in Körnchen von grobkrystallisiertem schwarzem Phosphor um. Der so erhaltene schwarze Phosphor besitzt metallischen Glanz und unter dem Mikroskop erkennbare, regelmäßig entwickelte Flächen; er besteht aus Krystallen, die zu Drusen vereinigt sind.

Früher, als wir den schwarzen Phosphor nur in sehr kleinen Mengen erhalten hatten, konnten wir infolge Mangels an Material keine genauen Werte für die Dichte geben. Anfänglich wurde die Dichte des schwarzen Phosphors zu 3.06 gefunden. Später zeigte sich, daß der im Silberrohr erhaltene schwarze Phosphor eine unbedeutende Beimengung metallischen Silbers enthält. Nach Beschaffung eines binokularen Mikroskops wurde eine sorgfältige Auslese der einheitlichen Teilchen von schwarzem Phosphor unter dem Mikroskop (Vergrößerung 10–30-fach) unternommen. Einheitlicher schwarzer Phosphor besitzt die Dichte $d_{16}^{16} = 2.70$. Eine andere Probe des schwarzen Phosphors, die einen graphitgrauen Stich hatte, gab $d_{16}^{16} = 2.61$. Die Bestimmung des Entflammungspunktes einiger einheitlicher Stücke schwarzen Phosphors, die unter dem binokularen Mikroskop ausgelesen waren, ergab $481-490^{\circ}$. Bis zu dieser Temperatur ist der schwarze Phosphor beständig; beim Erhitzen im zugeschmolzenen, schwerschmelzbaren Glasrohr auf 600° und höher beobachtet man jedoch eine Zersetzung unter Bildung grauer und violetter, krystallinischer Teilchen. Dies steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von W. Marckwald und K. Helmholz, die beim 8-stdg. Erwärmen auf $570-578^{\circ}$ eine Mischung von schwarzem und violetter Phosphor, bei 24-stdg. Erhitzen aber nur violetten Phosphor, $d_4^{20} = 2.35$, erhielten.

Beim Erhitzen des schwarzen Phosphors bis gegen 600° unter unseren Bedingungen beobachteten wir eine partielle Verwandlung in Tröpfchen farblosen Phosphors, von denen einige gelblich oder purpurn aussahen.

Am Schluß möchten wir noch mitteilen, daß wir einige Metallphosphide erhalten haben, als wir Phosphor mit Kupfer, Zink und Zinn unter Druck auf hohe Temperatur erhitzen; die Ergebnisse dieser Versuche sollen sehr bald nach Beendigung der Untersuchung mitgeteilt werden.

22. Dezember 1927.

100. W. Ipatiew und G. Rasuwajew: Die Kondensation von Oxy-säuren durch gleichzeitige Einwirkung mehrerer Katalysatoren unter hohem Wasserstoff-Druck; α -Oxy-*n*-buttersäure und α -Oxy-isovaleriansäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften, Leningrad.]

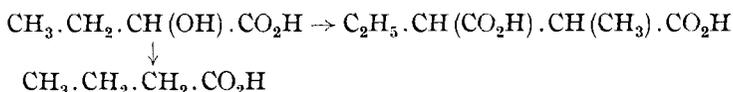
(Eingegangen am 23. Januar 1928.)

Beim Erwärmen der Natriumsalz-Lösungen von α -Oxy-säuren, wie Glykolsäure und Milchsäure, unter hohem Wasserstoff-Druck auf $250-270^{\circ}$ bei gleichzeitiger Einwirkung von Nickeloxyd und Aluminiumoxyd als Katalysatoren vereinigen sich diese zu zweibasischen Säuren¹⁾. Es er-

¹⁾ B. 59, 2031 [1926], 60, 1974, 1976 [1927]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 1345 [1926].

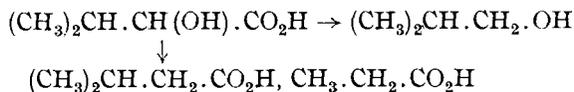
schien interessant, zu untersuchen, ob diese Kondensation für alle α -Oxy-säuren gemeinsam gilt; deshalb wurde nunmehr auch das Verhalten der α -Oxy-*n*-buttersäure und α -Oxy-isovaleriansäure studiert.

Wie die Versuche zeigten, verläuft die Kondensation komplizierter, wenn die Kette länger wird. Bei Anwendung von α -Oxy-*n*-buttersäure wurde eine zweibasische Säure isoliert, die nach Eigenschaften und Analyse der von Zelinsky und Bytschichin²⁾ beschriebenen α -Methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure gleicht. Es ist nicht gelungen, den Mechanismus der Bildung dieser Säure aufzuklären. Vielleicht vollzieht sich anfangs die Kondensation normal, später aber werden Seitenketten abgespalten; der letztere Vorgang findet oft bei katalytischen Prozessen bei hoher Temperatur statt, und zwar um so mehr, je weiter die Reaktions-Temperatur die übliche von 300° überschreitet:



Auf die Bildung der zweibasischen Säure entfallen ungefähr 10% des Ausgangsmaterials; von dem normalen Reduktionsprodukt *n*-Buttersäure entstehen etwa 25%, außerdem wurden höhere einbasische Säuren erhalten, deren Bildung vielleicht durch Abspaltung von Carboxyl aus zweibasischen Säuren zu erklären ist, die bei der Kondensation entstanden sind.

α -Oxy-isovaleriansäure kondensiert sich unter den oben beschriebenen Bedingungen nicht. Es findet hier in erheblichem Maße Abspaltung von Carboxyl statt, wobei etwa 40% Carbonat und eine bedeutende Menge Ameisensäure entstehen. Das Fehlen höherer einbasischer Säuren weist ebenfalls darauf hin, daß eine der obigen analoge Kondensation hier nicht stattfindet. Bei der Abspaltung des Carboxyls entsteht Isobutylalkohol, der in bedeutender Menge aus den Reaktionsprodukten abgeschieden wurde:



Ferner finden sich in den Reaktionsprodukten gesättigte Säuren. Propionsäure wurde als basisches Bleisalz abgeschieden; sie dürfte sich durch Zerstörung der Kohlenstoffkette unter Entstehung von Methan gebildet haben, denn letzteres wurde nach Ablauf der Reaktion im Gas in erheblicher Menge aufgefunden.

Es gelang nicht, das normale Reduktionsprodukt Isovaleriansäure in reinem Zustande abzuschneiden; die nach Ablauf des Versuches gewonnene höchst siedende Säure-Fraktion vom Sdp. 145–155° besteht höchstwahrscheinlich aus Propionsäure mit einer Beimengung von Isovaleriansäure, denn die Reaktionen auf die in Anbetracht des Siedepunktes in Frage kommende Buttersäure geben negative Resultate.

Beschreibung der Versuche.

α -Oxy-*n*-buttersaures Natrium.

Eine Lösung von 0.25 Mol des Salzes in 100 ccm Wasser wird mit einem Katalysator, bestehend aus 5 g Nickeloxyd und 3 g Aluminiumoxyd, ver-

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **21**, 385 [1889].

mischt und in den Hochdruck-Apparat gebracht, in welchen Wasserstoff auf 70 Atm. Druck hineingepumpt wird. Es wurde 4 Tage lang auf 280—290° erwärmt. Nach Ablauf der Reaktion betrug der Druck 65 Atm.; das Gasgemisch bestand zu 35% aus Methan und zu 65% aus Wasserstoff. In einigen Fällen wurde, um die Reaktion zu beschleunigen und zu vervollständigen, der Apparat nach 1—2 Tagen geöffnet, frischer Katalysator hinzugegeben und der Versuch dann fortgesetzt. Die Lösung des Salzes wurde aus dem Apparat ausgegossen und dieser mit heißem Wasser ausgespült. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt, um ein wenig Öl zu entfernen. Die Menge der unter Bildung von Carbonat zerfallenen Säure wurde durch Titration bestimmt, sie betrug etwa 20%.

Die Lösung wurde mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt, wodurch eine feste Säure ausfiel, die abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde abgedampft bis zur Krystallisation von Natriumsulfat, welches noch feste Säure einschloß. Das Filtrat wurde dann weiter abgedampft, bis wiederum Krystallisation erfolgte usw., bis fast nur trocknes Salz zurückblieb. Aus dem Natriumsulfat wurde die Säure mit Äther extrahiert, worin sie sehr leicht löslich ist. Es wurden ungefähr 2.5 g Rohsäure vom Schmp. 170—173° gewonnen. Durch Umkrystallisieren aus Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 175—176°; Ausbeute etwa 10% der berechneten.

Analyse der α -Methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure: 0.1414 g Sbst.: 0.2719 g CO₂, 0.0938 g H₂O. — 0.1318 g Sbst.: 0.2552 g CO₂, 0.0882 g H₂O.

C₇H₁₂O₄. Ber. C 52.50, H 7.50. Gef. C 52.44, 52.80, H 7.42, 7.48.

Titration der Säure: 0.2410, 0.2193 g entsprechen 29.2, 27.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Ber. Mol.-Gew. 160. Gef. Mol.-Gew. 164, 162.

Die eingedampfte wäßrige Lösung wurde einige Male mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde das Säuregemisch fraktioniert. Hierbei wurden zwei Fraktionen aufgesammelt; die eine betrug 4.5 g, Sdp. 160—165°; die andere wog 3 g und ging zwischen 165° und 195° über. Die erste Fraktion besteht aus *n*-Buttersäure (25% d. Th.), die zweite Fraktion ist ein Gemisch höherer, nicht näher untersuchter Säuren.

Analyse der *n*-Buttersäure: 0.1675 g Sbst.: 0.3290 g CO₂, 0.1335 g H₂O.

C₄H₈O₂. Ber. C 54.55, H 9.16. Gef. C 54.21, H 9.02.

$d_4^{25} = 0.9573$; $n_D^{25} = 1.3947$.

α -Oxy-isovaleriansaures Natrium.

Eine Lösung von 0.25 Mol des Salzes in 150 ccm Wasser wurde mit einem Katalysator, der aus 3 g Nickeloxyd und 2 g Aluminiumoxyd bestand, vermischt und in den Hochdruck-Apparat gebracht, in welchen Wasserstoff auf 80 Atm. Druck hineingepumpt wurde. Es wurde 48 Stdn. auf 285—295° erhitzt. Nach der Reaktion war der Druck auf 50 Atm. gefallen; eine Analyse der Gase ergab:

CO₂ 1.2%, CH₄ 45.2%, H 54.2%.

Die dem Apparat entnommene Lösung enthielt viel Öl, das mit Wasserdampf angetrieben wurde. Dieses Öl, fast reiner Isobutylalkohol, wurde mit Äther ausgezogen und destilliert, wobei alles bei 108—110° überging (etwa 5 g). Das dargestellte Phenyl-urethan schmolz bei 79—81° (statt bei 80°).

Analyse des Isobutylalkohols: 0.2201 g Sbst.: 0.5147 g CO₂, 0.2670 g H₂O. —
0.1802 g Sbst.: 0.4220 g CO₂, 0.2175 g H₂O.

C₄H₁₀O. Ber. C 64.79, H 13.63. Gef. C 63.82, 63.92, H 13.63, 13.52.

Nach dem Abtreiben des Öles wurde in der Lösung die Menge der unter Bildung von Carbonat zerfallenen Säure titrimetrisch zu 43% bestimmt. Die Lösung wurde mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt und destilliert; das ausgeschiedene Natriumsulfat wurde abfiltriert und die Destillation so lange fortgesetzt, bis fast nur trocknes Salz zurückblieb. Das saure Destillat wurde einige Male mit Äther ausgezogen; beim Abdampfen des Äthers wurden etwa 1.5 g Säure (Sdp. 113—145°) und 4.5 g Säure (Sdp. 145—155°) erhalten. In beiden Fraktionen wurde Propionsäure nach Haberland durch Darstellung des basischen Bleisalzes aufgefunden³⁾. Zum Nachweis der in der zweiten Fraktion möglicherweise vorhandenen Buttersäure wurde das Calciumsalz bereitet, welches sich in heißem Wasser löslicher erwies als in kaltem, also eine negative Reaktion auf Buttersäure zeigte.

6. Januar 1928.

101. G. Rasuwajew: Kondensationen von Oxy- und Oxo-säuren; β- und γ-Oxy- bzw. -Oxo-säuren und Säuren mit tertiärer Hydroxylgruppe.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften, Leningrad.]

(Eingegangen am 23. Januar 1928.)

In den vorangegangenen Arbeiten von ¹⁾Patiew und Rasuwajew¹⁾ ist gezeigt worden, daß bei der Einwirkung von Nickeloxyd und Aluminiumoxyd als Katalysatoren auf Lösungen der Natriumsalze von Oxy- und Oxo-säuren, wie Glykolsäure, Milchsäure und Brenzweinsäure, unter hohem Wasserstoff-Druck bei 260—275° Kondensation zu zweibasischen Säuren eintritt. Es wurde angenommen, daß bei dieser Kondensation zunächst eine zweibasische Oxy-säure aus zwei Molekülen der ursprünglichen Säure durch Entziehung von Wasser entsteht.

Mit der vorliegenden Arbeit wurde beabsichtigt, festzustellen, ob die Reaktion gelingt: 1. bei β- und γ-Oxy- oder Oxo-säuren und 2. bei Säuren mit tertiärer Hydroxylgruppe, bei welchen also eine Abspaltung von Wasser aus 2 Mol. Säure nach dem eben angeführten Schema unmöglich ist. Es wurden untersucht: β-Oxy-*n*-buttersäure (I), γ-Oxo-*n*-valeriansäure (Lävulinsäure) (II) und α-Oxy-isobuttersäure (III). In allen drei Fällen wurden unter den Reaktionsprodukten zweibasische Säuren nicht aufgefunden.

Die β-Oxy-*n*-buttersäure gibt ungefähr 35% *n*-Buttersäure; sodann findet Spaltung des Moleküls statt unter Bildung von Ameisensäure, Essigsäure und auch Kohlensäure (diese bis zu 12%); bei dieser Reaktion

³⁾ Ztschr. analyt. Chem. **38**, 217 [1899].

¹⁾ B. **59**, 2031 [1926], **60**, 1971, 1976 [1927]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 1345 [1926].