

45. N. Zelinsky: Über die Kontakt-Kondensation des Acetylens.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 22. November 1923.)

Bekanntlich hat bereits 1858 Berthelot¹⁾ festgestellt, daß Chloroform sich bei Rotglut unter dem Einfluß von metallischem Kupfer unter Bildung von Acetylen zersetzt, während Bromoform unter den gleichen Bedingungen, besonders aber beim Ersatz des Kupfers durch Eisen, neben Acetylen auch Benzol liefert. Diese überaus wichtige Reaktion, die Berthelot auf eine Kondensation des Acetylens in statu nascendi zurückführte, beleuchtete mit einem Schlage und in völlig unerwarteter Weise den Übergang von einfacheren zu komplizierteren Formen und wurde so zur klassischen Grundlage der synthetisch-chemischen Theorien. Trotzdem aber blieb die pyrochemische Polymerisation des Acetylens zum Erstaunen ihres Entdeckers²⁾ ziemlich unbeachtet, so daß sich Berthelot nach einiger Zeit³⁾ veranlaßt sah, auf die Möglichkeit der Gewinnung von Benzol auf diesem Wege noch einmal ausdrücklich hinzuweisen: »Après une suite fastidieuse de manipulations méthodiques j'ai obtenu en quantité suffisante un liquide jaunâtre que j'ai soumis à des distillations fractionnées«. Bewundernswert an diesen Arbeiten ist vor allem, mit wie außerordentlich geringen Mengen der Acetylen-Kondensationsprodukte Berthelot in muster-gültiger Weise die Gegenwart nicht nur von einfachen, sondern auch von kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen nachgewiesen hat. Im Zusammenhang hiermit sei erwähnt, daß von Berthelot auch die Feststellung herrührt, daß Acetylen in Gemischen mit Stickstoff, Kohlenoxyd oder Methan an Beständigkeit gewinnt, während umgekehrt die Gegenwart von Kohle oder Eisen die Spaltbarkeit des Acetylens in Kohlenstoff und Wasserstoff erleichtert.

Erst nach einer ganzen Reihe von Jahren hat das Acetylen dann die Aufmerksamkeit der Chemiker von neuem in Anspruch genommen. Moissan und Moureu⁴⁾ fanden 1886, daß es schon bei gewöhnlicher Temperatur von pyrophorischem Eisen, sowie von fein verteiltem Kobalt und Nickel aufgenommen wird, hierbei tritt unter Wärme-Entwicklung teils eine Zersetzung in Kohlenstoff und Wasserstoff, teils eine Kondensation zu aromatischen Verbindungen, hauptsächlich wieder zu Benzol, ein. Die gleiche Wirkung übt auch das Platin aus. Zu hochmolekularen, korkähnliche Massen bildenden Kohlenwasserstoffen kamen dagegen Erdmann und Köthner⁵⁾ bzw. Alexander⁶⁾, als sie Acetylen über erwärmtes Kupferoxydul resp. über fein verteiltes, bei 250° reduziertes Kupfer leiteten. Unter ähnlichen Arbeitsbedingungen gelangten Sabatier und Senderens⁷⁾ zu einem festen Kohlenwasserstoff $[C_7H_8]_x$, den sie »Cupren« nannten. In Gegenwart von Eisen, Platin, Kobalt oder Nickel wird das Acetylen nach ihren Beobachtungen dagegen in Kohlenstoff und Wasserstoff zersetzt unter gleichzeitiger Bildung geringer Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe und einer hochmolekularen cupren-ähnlichen Substanz, während ein anderer Teil zu Kohlenwasserstoffen der Äthylen- und Methan-Reihe reduziert wird.

1) A. ch. [3] 63, 188 [1858].

2) Ibid. [4] 12, 53 [1867]; C. r. 62, 905, 63, 479, 515, 788 [1866].

3) A. ch. [4] 9, 445 [1866]. 4) C. r. 122, 1240 [1896].

5) Z. Ang. 18, 49 [1898]. 6) B. 32, 2381 [1899]. 7) C. r. 130, 250 [1900].

1912 beginnen dann die wichtigen Arbeiten von R. Meyer⁸⁾ über die pyrogenen Kondensationen des Acetylens. Durch diese Versuche sollte die Frage entschieden werden, inwiefern die Produkte ähnlicher Kondensationen mit den im Steinkohlenteer vorkommenden Verbindungen identisch sind, und welche Ausbeuten an »Acetylen-Teer« man bei der Kondensation des Acetylens erzielen kann.

Bei den Versuchen von Meyer und seinen Mitarbeitern wurden aus dem genannten Teer über 30 Verbindungen isoliert, von denen die meisten auch bei der Destillation der Steinkohle gebildet werden. Die Untersuchung wurde in großem Maßstab durchgeführt, wobei mehrere Tausende von Litern Acetylen zur Verwendung kamen und das Kondensat in Kilogrammen erhalten wurde. Die Reaktion verlief ohne Katalysatoren, das Acetylen wurde mit Wasserstoff oder indifferenten, methanreichen Gasen verdünnt. Die Kondensation geschah in Porzellanröhren, die sich in vertikalen elektrischen Ofen befanden, wobei die Gase bei verschiedenen Versuchen systematisch zwei und sogar drei Ofen mit einer Temperatur von 550–600° (I), 630–650° (II) und 800–900° (III) passierten; die Kondensate eines jeden Ofens wurden besonders aufgefangen. Die Geschwindigkeit des Gasstroms variierte je nach der Verdünnung des Acetylens (von 1:1 bis 1:2) und je nachdem, ob ein leicht oder hoch siedendes Kondensat erwünscht war, zwischen 40 und 120 l in der Stunde. Aber trotz der Verdünnung verlief die Reaktion unter bedeutender Zersetzung des Acetylens, so daß von Zeit zu Zeit Verstopfung der Reaktionsröhren durch den gebildeten Ruß eintrat. Damit sind auch höchstwahrscheinlich die bedeutenden Schwankungen in den Ausbeuten (von 62 bis 26%, und in den Eigenschaften des Teers, im besonderen in dem Gehalt desselben an nicht destillierbaren Produkten, zu erklären. Auch unter Berücksichtigung der späteren Versuche von Hilpert⁹⁾, Tiede und Jenisch¹⁰⁾, sowie Tschitschibabin¹¹⁾ scheint jedoch die Annahme begründet zu sein, daß das Problem einer Umwandlung des Acetylens in aromatische Kohlenwasserstoffe bisher als ungelöst zu betrachten ist, wengleich R. Meyer, der ohne Katalysatoren arbeitete und zur Vermeidung von Selbstentzündungen und Explosionen das Acetylen in starker Verdünnung mit Wasserstoff anwandte, bedeutend bessere Resultate erzielte als die anderen.

Alle bisher erwähnten Kondensationsversuche mit Acetylen sind mit Rücksicht auf die schon bei geringer Steigerung des Druckes sich bemerkbar machende Explosibilität des Gases und die dadurch bedingten experimentellen Schwierigkeiten beim Arbeiten im Rohr unter gewöhnlichem Atmosphärendruck ausgeführt worden. Da jedoch anzunehmen war, daß gerade der Druck den unter Volumen-Verminderung verlaufenden Kondensationsprozeß des Acetylens günstig beeinflussen würde, entschloß ich mich, den direkten Druck durch einen indirekten zu ersetzen, d. h. die Kondensation sich in Gegenwart eines stark porösen Körpers vollziehen zu lassen, auf dessen Oberfläche und in dessen Poren günstigere Bedingungen für die Stabilität des Acetylens auch bei höheren Temperaturen und bei stärkerem, durch ein besonders gut ausgebildetes Capillarsystem der Kontaksubstanz bedingtem Druck zu erwarten waren. Ein diesen Anforderungen bestens entsprechendes Kontaktmaterial liegt nun in der »aktivierten Holzkohle« vor, die im Weltkriege als Füllung der meinen Namen tragenden Schutzmasken eine so wichtige Rolle gespielt hat und in Rußland zum ersten Mal als festes Universaladsorbens angewandt wurde. Das Porenvolumen von Holzkohle mittlerer Aktivität (Birken- oder Linden-

⁸⁾ B. 45, 1609 [1912], 46, 3183 [1913], 47, 2765 [1914], 50, 422 [1917], 51, 1571 [1918], 53, 1261 [1920].

⁹⁾ C. 1919, I 709. ¹⁰⁾ C. 1921, I 727. ¹¹⁾ Ж. 47. 703 [1915].

kohle beträgt 88%, während die feste Kohlenmasse nur 12% des Volumens einnimmt. Für hoch aktivierte Kohle beträgt das Porenvolumen sogar 90% und mehr. Die aerophile, begierig Gase aufnehmende Kohle gleicht einem hydrophilen Gel, das ebenso begierig Wasser aufnimmt. Unter allen porösen Substanzen ist diese Eigenschaft bekanntlich bei der Kohle am stärksten ausgeprägt.

Zum besseren Verständnis der theoretischen Grundlagen meines Verfahrens, sowie zur Erläuterung der hier hinsichtlich des Druckes und Volumens in Betracht kommenden Verhältnisse sei an Folgendes erinnert: Bei seinen Versuchen über die Adsorption von Kohlensäure durch Glas in Form von feinsten Fäden bestimmte Bunsen¹²⁾ die Gesamtfläche derselben zu 0.0945 qm für 1 g. Ferner fand er, daß die Oberfläche der Glasfäden wegen der Capillarität Wasserdämpfe in Form eines dünnen Häutchens kondensiert, dessen Dimensionen von ihm genau gemessen wurden, und das auch bei höheren Temperaturen von der Glasoberfläche festgehalten wird. Dieses Häutchen verdampft erst bei 503°, während es bei 458° noch auf der Oberfläche existiert. Dies beweist, unter welchem hohem Druck diese dünne Wasserschicht sich befindet, wenn deren Dämpfe der Capillarkraft der Glasfäden das Gleichgewicht halten. Schon bei 250° beträgt der Druck des Wasserdampfes 20.7 Atm., und er steigt dann mit der Temperatur rasch weiter. Schon dieses Verhalten des Wassers gegen die Oberfläche des Glases lehrt uns, daß Dämpfe und Gase von der Kohle mit ihrem so stark entwickelten Porensystem noch bedeutend intensiver adsorbiert werden müssen. Hängt nun die Adsorption der Gase durch feste Körper nicht nur von deren physikalischen Eigenschaften ab, sondern auch von deren Oberfläche bzw. Oberflächen-Energie, so ist es einleuchtend, wieviel mal diese Oberfläche bei der Kohle größer sein muß, als bei den Glasfäden. So steht die im festen Kieselsäure-Gel enthaltene Luft nach van Bemmelen unter einem Druck von 2–4 Atm.; jedes von der Kohle adsorbierte Gas wird jedoch unter noch viel stärkerem Drucke stehen, und auf deren Flächeneinheit werden noch größere Gasmengen kondensiert werden.

Diese Überlegungen gaben mir Veranlassung, Versuche über die Kondensation des Acetylens in Gegenwart von aktivierter Holzkohle als Kontaksubstanz anzustellen, nachdem ich bereits 1915 in Gemeinschaft mit Ssadikow die außerordentlich hohe Adsorptionsfähigkeit der aktivierten Holzkohle für giftige Gase und Dämpfe festgestellt hatte. Daß die Holzkohle oder vielmehr die aktivierte Holzkohle zu dem hier in Rede stehenden Zweck noch nicht bereits von anderer Seite verwendet wurde, ist wohl auf eine ältere Beobachtung Berthelots zurückzuführen, nach welcher Kohle (»scharbon«) im allgemeinen eine Zersetzung des Acetylens bei Rotglut hervorruft.

Beschreibung der Versuche.

(Gemeinschaftlich mit B. Kasansky.

Die ersten Kondensationsversuche führte ich unter Mitwirkung von B. Stscherback durch. Wir gingen von reinem Acetylen aus, das zunächst der Reihe nach mit Lösungen von Sublimat, Kupfernitrat und Pottasche gewaschen und dann mit festem Kali und Chlorcalcium getrocknet wurde.

Der erste Versuch wurde in einem innen glasierten Porzellanrohr (80 cm lang, innerer Durchmesser 15 mm, bei 600° und in Abwesenheit von Holzkohle ausgeführt. Die Geschwindigkeit des Gasstroms wurde derart geregelt, daß man die Gasbläschen noch zählen konnte. Nicht alles Acetylen gelangte zur Kondensation; ein bedeutender Teil passierte das Rohr in unverändertem Zustande, wovon man sich durch den in einer Lösung von Kupferchlorür entstehenden Niederschlag überzeugen konnte. In 20 Stdn. ununterbrochener Arbeit sammelten wir in einer gekühlten Vorlage 27.4 g

¹²⁾ Ann. Phys. 20, 545 [1883], 24, 326 [1885].

Kondensat, die ca. 12,5 % der durchgeleiteten Acetylen-Menge entsprechen. Das Kondensat war dunkel gefärbt und hatte die Dichte $d = 0.9468$ bei 21°. Im Rohr hatte sich infolge Zersetzung von Acetylen Kohle abgeschieden, deren Menge über 4 g betrug.

Der zweite Versuch wurde in Gegenwart von aktivierter Kohle vorgenommen, und zwar von Birkenkohle in Form von gut durchgebrannten Würfelchen. Hierbei stellte sich heraus, daß man in Gegenwart von Kohle den Versuch bei höherer Temperatur (640–650°) durchführen kann, ohne Gefahr zu laufen, daß eine Explosion und Zersetzung des Acetylen in seine Elemente eintritt. Bei gleicher Geschwindigkeit wurden in 20 Stdn. 115,3 g Kondensat mit deutlichem Dichroismus angesammelt; die Farbe des Kondensats war die von mittelstarkem Tee und sein Brechungsindex $n_{18} = 1.5445$. Der folgende Versuch gab in 3 Stdn. 18,5 ccm Kondensat von gleicher Farbe und dem spez. Gew. 0.9243 bei 19° und $n_{19} = 1.5477$. Bei größerer Geschwindigkeit des Acetylen-Stroms erhält man größere Teer-Ausbeuten; so wurden in 7 Stdn. 110 g Teer gewonnen vom spez. Gew. 0.951 bei 20°. Bei einem Versuch, bei welchem die Gasgeschwindigkeit dadurch vergrößert wurde, daß man den Durchmesser des Rohres kleiner wählte, ergaben sich in 11 Stdn. 180 g Kondensat. Beim Durchgang durch das mit Kohle gefüllte Rohr wurde die Hauptmasse des Acetylen kondensiert, ein kleinerer Teil verließ das Rohr unverändert und ein noch kleinerer Teil erlitt Zerfall.

Der günstige Einfluß der Kohle auf den Verlauf des Prozesses unterliegt somit keinem Zweifel. Die Kondensation des Acetylen geht so leicht von statten, daß sie als Vorlesungsversuch demonstriert werden und so den klassisch gewordenen Versuch von Berthelot, die Erhitzung des Acetylen über Quecksilber im Schenkelrohr, ersetzen kann.

Unsere weiteren Versuche führten wir in bedeutend größerem Maßstab und mit Unterbrechungen im Laufe von längerer Zeit in ein und demselben Rohr und mit derselben Kohle durch. Als Acetylen-Quelle diente uns ein Stahlzylinder, in dem sich in Aceton unter Druck aufgelöstes Acetylen befand, das zuvor von den üblichen Überdrücken befreit wurde. Das Gas verließ den Zylinder unter einem geringen Überdruck und gelangte zunächst in eine Gasuhr und von hier in die Waschgefäße mit Wasser, Natriumbisulfit (zur Beseitigung der Aceton-Spuren), mit konz. Pottaschelösung und endlich in die Trockentürme mit festem Kali und Chlorcalcium. Das völlig trockne Acetylen gelangte in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas (Länge ca. 1 m, innerer Durchmesser 1,5–2,4 cm), welches mit schwacher Neigung in einen elektrischen Ofen gelegt wurde; die Neigung des Rohres erleichtert den Abfluß der flüssigen Reaktionsprodukte. Der im Ofen befindliche Rohrteil (Länge ca. 70 cm) wurde mit Stückchen von Birken- oder Lindenkohle beschickt, die kurz vorher bei 500–600° getrocknet wurden. Für ein Rohr von 2 cm Durchmesser nimmt dieser Arbeitsraum ein Volumen von 220 ccm ein, und faßt 44 g Birkenkohle. Von dem Rohr führte ein Vorstoß zu einer mit Eis gekühlten Schlange, welche letztere mit einer gut gekühlten Vorlage mit Hahn verbunden war; der Hahn ermöglichte das Ablassen des Kondensats in jedem beliebigen Moment. Die Vorlage war mittels eines Röhrchens mit einer ebenfalls mit Eis gekühlten zweiten Vorlage mit Hahn verbunden, in der sich die leicht flüchtigen Produkte kondensierten. Der Apparat wurde von zwei schlangenförmigen Waschgefäßen mit reinem Solaröl abgeschlossen, welches die schwer kondensierbaren Teile des Gases aufnimmt. Nach Austritt aus diesen Wäschern gelangten die Gase in den Abzug. Von Zeit zu Zeit wurden die Gase auf ihren Acetylen-Gehalt geprüft, und in einigen Versuchen wurden Waschgefäße mit Bromwasser eingeschaltet, die zur Bindung der flüchtigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe dienten, welche letztere als sekundäre Produkte der Acetylen-Kondensation auftreten.

Die Temperatur wurde mittels eines Platin-Rhodium-Thermoelements nach Le Chatelier gemessen. Das Thermoelement befand sich in einem Porzellan- oder Quarzröhrchen, welches letzteres sich in dem Raum zwischen dem Reaktionsrohr und der

inneren Wandung des Ofens befand; die Befestigung des Thermostromes an der Wand des Reaktionsrohres geschah derart, daß die Lötung des Thermostromes 25–30 cm von der Öffnung des Ofens entfernt war. Die mittlere Geschwindigkeit des Gasstroms wurde durch die an der Gasuhr jede Stunde abgelesene Anzahl von Litern Acetylen gemessen. Die Ausbeute an flüssigem Kondensat wurde nach der Menge des entstandenen Acetylen-Teers auf 100 l Anfangsgas umgerechnet, wobei angenommen wurde, daß 1 g-Mol Acetylen bei Zimmertemperatur ein Volumen von 24 l einnimmt, d. h. daß 1 l Acetylen 1.08 g wiegt.

Versuchsbedingungen.

Vor dem Beginn des Versuchs wurde die Luft aus dem Apparat durch Acetylen verdrängt; mit der Erwärmung wurde erst dann begonnen, wenn die Seifenwasser-Probe darauf hinwies, daß der Apparat lediglich mit Acetylen gefüllt war. Die Geschwindigkeit des Acetylen-Stroms, d. h. die Dauer der Berührung des Acetylen mit der Kontaksubstanz bei hoher Temperatur, erscheint als wichtige Versuchsbedingung. Durch mehrere Versuche wurde festgestellt, daß die für die möglichst hohe Ausbeute am Kondensat günstigste Geschwindigkeit des Gasstroms 20 l pro Stde. betrug. Diese Geschwindigkeit wurde dann stets eingehalten.

Bei einem Durchmesser von 2 cm nimmt der Arbeitsraum des Rohres ein Volumen von 220 cm ein (s. o.). Somit und unter Berücksichtigung des Porenvolumens der Kohle, sowie des spez. Gew. derselben verweilt jedes Acetylen-Mol im erwärmten Raum 36 Sek.

Eine zweite wichtige Versuchsbedingung ist die Temperatur. Wie aus den folgenden Beobachtungen hervorgeht, erscheint die Temperatur von 650° als die günstigste: Leitet man das Gas durch den Ofen unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 450° und bei einer Geschwindigkeit des Gasstroms von 15–20 l in der Stunde, so tritt aus dem Rohr ein weißer Nebel von Dämpfen aus, welche sich beim Abkühlen nicht kondensieren. Mit der Erhöhung der Temperatur wird der Nebel gelber und dichter. Bei 550° und einer Geschwindigkeit von 20 l treten an dem aus dem Ofen herausragenden Teil des Rohres Tröpfchen von flüssigem Kondensat aus, während ein ziemlich dichter Nebel den Kühler und die Vorlage füllt, ohne sich zu kondensieren. In diesem Momente wurde ein Vergleich der Volumina der in den Apparat ein- und austretenden Gase, sowie eine Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte vorgenommen. Diese gelingt leicht, wenn man an das Ende des Apparates eine Buntische Gasbürette von 500 cm anschließt, mit der Uhr in der Hand die dem Apparat entströmenden Gase in der Bürette sammelt und gleichzeitig an der Gasuhr abliest, welches Acetylen-Volumen in die erwärmte Röhre während derselben Zeit eintritt.

Da wir nur über eine beschränkte Acetylen-Menge verfügten, so waren wir nicht imstande, diese Messungen oft zu wiederholen, sowie eine vollständige Analyse der aus dem Apparat bei verschiedenen Temperaturen austretenden Gase durchzuführen. Wir mußten uns mit einer Bestimmung des Gehaltes der Gase an schweren Kohlenwasserstoffen mittels Bromwassers begnügen. Aber auch aus diesen Daten kann man sich eine Vorstellung über den Verlauf des Prozesses bei verschiedenen Temperaturen verschaffen.

Es stellte sich heraus, daß bei 580–600° die Gase den Apparat mit einer Geschwindigkeit von 12 l in der Stunde verlassen, d. h. nach der Reaktion tritt eine Volumverminderung der Gase um 40% ein. Die Gase bestehen zu 96% aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen, unter denen Acetylen vorherrscht. Die Ausbeute be-

trägt gegen 15% vom Gewicht des durchgeleiteten Acetylens. Bei 620–630° und derselben Anfangsgeschwindigkeit des Gasstroms verschwindet der Nebel fast vollständig, das flüssige Kondensat fließt langsam in die Vorlage ab, und das Volumen der austretenden Gase macht nur 25% des in den Apparat eingetretenen Acetylens aus; diese Gase enthalten bis 60% schwerer Kohlenwasserstoffe, und die Ausbeute an Teer beträgt schon 45%.

Bei 650–655° läßt sich die Bildung des unkondensierbaren Nebels überhaupt nicht mehr beobachten, während die Ausbeute an flüssigem Kondensat am größten ist. Das Volumen der austretenden Gase beträgt 15–20% vom eintretenden Acetylen, der Gehalt der Gase an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, unter welchen Acetylen vorherrscht, 42–43%. Die Ausbeute an flüssigem Kondensat erreicht 70–74% vom Gewicht des Acetylens (76–80 g Teer auf 100 l Acetylen). Die Geschwindigkeit des Gasstroms variierte einige Male in der Stunde, in der Regel aber nur innerhalb 1–2 l; auch traten geringe Temperaturschwankungen ein, die sich jedoch innerhalb 10° hielten. Dementsprechend schwankten auch die in der Stunde in der Vorlage aufgefangenen Teermengen zwischen 15–16 g.

Erwärmt man den Ofen über 655°, so treten wieder Nebel auf, die jetzt aber dunkelorange gefärbt sind; der Teer wird schwarz und dick, und es tritt ein merkliches Erweichen des Glasrohrs ein. Deshalb wurde von Versuchen über 655–660° Abstand genommen. Als bedeutend bequemer erwiesen sich Porzellanröhren, aber die von uns mit diesen Röhren begonnenen Versuche mußten wir wegen der Unmöglichkeit, hier solche neu zu beschaffen, unterbrechen und die Arbeiten dementsprechend mit Röhren aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas fortsetzen. Nach beendetem Versuch, der 5–8, manchmal auch 12 Stdn. in Anspruch nahm, wurde das Rohr im Acetylen-Strom abgekühlt.

Somit wird durch die Anwendung aktivierter Holzkohle als Kontaktsubstanz ein wesentlicher Einfluß auf den normalen Verlauf der Kondensation des Acetylens erzielt; dadurch finden unsere obigen Betrachtungen über die Rolle der Holzkohle als eines stark porösen Kolloids ihre Bestätigung: In den Poren der Kohle bewahren die Acetylen-Mole, die sich unter hohem Druck befinden, ihre Beständigkeit bei hoher Temperatur, es tritt weder Explosion noch Zersetzung ein, und der normale Verlauf des Kondensationsprozesses erscheint gesichert. Während die früheren Versuche zu dem Schluß führten, daß die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe bei der Kondensation des Acetylens nur den Charakter eines Nebenvorganges hat und die Zersetzung des Acetylens in seine Elemente die dominierende Rolle spielt, sehen wir bei unseren Versuchen mit Holzkohle gerade das Entgegengesetzte: Die Hauptmasse des Acetylens kondensiert sich zu aromatischen Produkten, unter denen Benzol vorherrscht (s. u.), während ein nur ganz geringer Teil des Acetylens tiefergehende Zersetzung erleidet. Nach längerem Arbeiten bedeckt sich die Holzkohle mit einem geringen, aber dichten Anflug, welcher sich an den Rohrwandungen in Form eines dünnen, schwarzen Häutchens von metallischem Glanz niederschlägt. In den Röhren treten aber keine Verstopfungen ein, falls Überhitzung vermieden bleibt, eine konstante Geschwindigkeit eingehalten wird und keine Unterbrechung des Acetylen-Stromes stattfindet. Es sei bemerkt, daß bei einem unserer Versuche die Kohle eine 40-stdg. Arbeit aushielt, ohne Verstopfung des Rohres hervorzurufen, wonach sie aus anderen Rücksichten durch neue Kohle ersetzt wurde. Die von uns erzielten, bereits 70% übersteigenden Teer-Ausbeuten können ohne Zweifel noch erhöht werden, und zwar durch nochmalige Erwärmung der aus dem Ofen austretenden, nicht kondensierten Gase, die vorwiegend Acetylen enthalten, entweder nach vorheriger Aufsammlung in einem Gasometer

oder durch direktes Überleiten der Gase aus dem ersten Ofen in ein zweites, mit Holzkohle gefülltes, erhitztes Rohr.

Die Reaktionsprodukte.

1. Beim Durchleiten der gasförmigen Reaktionsprodukte durch Bromwasser wurde, neben einer bedeutenden Menge Acetylen-tetrabromid, Äthylen-dibromid vom Sdp. 130—132° nachgewiesen.

2. Nach jedem Versuch ließ sich aus dem Solaröl in den Waschgefäßen eine geringe Menge von Kohlenwasserstoffen abdestillieren, die zwischen 30—100° siedeten und 2—3% des kondensierten Acetylen ausmachten. Diese Fraktion, von leichten Kohlenwasserstoffen wies einen Brechungsindex von n 1.4868 auf, woraus auf einen bedeutenden Benzol-Gehalt zu schließen ist. Diese Fraktion wurde besonders aufgefangen und nach dem Umdestillieren der niedrigst siedenden Fraktion des Hauptkondensats zugefügt.

3. In der zweiten gekühlten Vorlage sammelte sich eine ganz geringe Menge einer durchsichtigen Flüssigkeit (Benzol) an, welche ebenfalls mit der Hauptmasse des Kondensats vereinigt wurde.

4. In der ersten Vorlage hinter dem Ofen sammelt sich das Hauptkondensat als ein rotbrauner Teer von aromatischem Geruch an; seine Farbe und Durchsichtigkeit variieren mit der Versuchstemperatur und der Frische der Kontaksubstanz. Bei Anwendung frischer Kohle erscheinen die ersten Portionen des Kondensats ganz durchsichtig und repräsentieren fast reines Benzol; aber je weiter die Kondensation vor sich geht, um so tiefer färbt sich die Flüssigkeit gelb, später rot, und schließlich wird sie undurchsichtig. Bei relativ niederen Temperaturen bleibt das Kondensat während der ganzen Reaktionsdauer durchsichtig, so daß bei Teeren dieser Art die Bestimmung des Brechungsindex möglich ist. Für einen Teer vom spez. Gew. 0.940 bei 23° war z. B. $n_{23} = 1.568$. Beim Überhitzen des Rohres wird der Teer dagegen braunrot und zuweilen ganz schwarz, und zwar wegen der Anhäufung von suspendierten kohligen Substanzen, die sich an den Wandungen des Kühlers und der Vorlage niederschlagen.

Das spez. Gew. des Kondensats variierte je nach der Versuchstemperatur von 0.911 (600°) bis 0.995 (660°) bei einer Geschwindigkeit des Gasstromes von 20 l in der Stunde, war aber niemals höher als 1. Schon diese Eigenschaften unterscheiden unser Kondensat von dem Meyerschen. Unter seinen Arbeitsbedingungen war die mittlere Teer-Ausbeute 31.5% und schwankte zwischen 26.7 und 63.1%; der Teer bildete eine undurchsichtige Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.025—1.072; die dem »Rohbenzol« entsprechende Fraktion siedete bis 150°, und ihre Menge schwankte bei verschiedenen Kondensaten zwischen 8.4 und 30.4%, während der undestillierbare Teil des Teers 27.4—44% ausmachte. In dieser Beziehung ist der Unterschied zwischen den Meyerschen und unseren Kondensaten besonders groß.

Das in Gegenwart von Holzkohle gewonnene Kondensat gab bei der Fraktionierung folgende Resultate: 904 g Kondensat aus 4 Teer-Portionen (spez. Gew. 0.9620, 0.9720, 0.9730, 0.9800) ließen sich zerlegen in Fraktion 20—150° = 45%, 150—250° = 13.9%, 104—300° (13 mm) = 29.0%, Pech + Ölrückstand = 12.0%. Hierzu sei bemerkt, daß bei einigen Kondensaten bis 50% Rohbenzol erhalten wurden, welches bis 150° siedete.

Das schwerere Kondensat (0.995) ergab etwas weniger »Rohbenzol« (42.3%), aber mehr (17.5%) Mittelöl (150—200°).

Die sorgfältige Fraktionierung des »Rohbenzols« zeigte, daß es hauptsächlich aus Benzol besteht mit geringen Beimengungen von Toluol und Xylol. Die Fraktion 79—115° machte ca. 40% des gesamten Rohleers aus.

Untersuchung der einzelnen Fraktionen.

Bei der Destillation des Teers mit dem Dephlegmator von Vigreux und Verbinden des Kühlers mit einer bis auf -20° abgekühlten Vorlage kann man in geringer Menge eine Fraktion 18—70° sammeln. Der bei 50—60° siedende Teil dieser Fraktion enthielt eine Beimengung von Aceton, welches vom Acetylen aus dem Ballon mitgerissen und trotz aller Vorsichtsmaßnahmen nicht ganz vom Bisulfit gebunden worden war. Diese Fraktion wurde deshalb nochmals mit einer gesättigten Lösung von Natriumbisulfit behandelt. Es hinterblieb hierbei in ganz geringer Menge ein Kohlenwasserstoff, welcher nach voraufgehendem Waschen mit Lauge und darauffolgendem Trocknen umdestilliert wurde. Die Destillation ergab ca. 1 ccm einer Substanz, die bei 40—50° siedete. Die noch niedriger siedenden Anteile konnten wir wegen ihrer sehr geringen Menge nicht aufsammeln. Die Analyse dieses Kohlenwasserstoffs ergab 87% Kohlenstoff und 11% Wasserstoff. Das Vorhandensein von Diacetylen, $\text{CH}_3\text{C}:\text{C}:\text{CH}_3$, auf dessen mögliche Bildung bereits Berthelot hingewiesen hat, ließ sich durch das Verhalten gegen eine ammoniakalische Lösung von Silberoxyd nachweisen: es entstand ein weißer Niederschlag, der rasch braun wurde und schließlich metallisches Silber ausschied. In Chloroform-Lösung nahm der Kohlenwasserstoff energisch Brom auf, aber die Abscheidung eines krystallinischen Bromids gelang nicht, da nach kurzer Zeit Verharzung des Reaktionsproduktes eintrat.

Benzol.

Aus der oben erwähnten Fraktion 79—115° wurde nach einigen Destillationen ein bei 79—80° (738 mm) siedender Teil ausgeschieden, welcher folgende Konstanten aufwies: $d_4^{15} = 0.8857$ und $n_{12} = 1.504$. Da diese Fraktion sich als nicht ganz passiv gegen Permanganat erwies, wurde sie mit konz. Schwefelsäure behandelt, wobei ca. 3% des Kohlenwasserstoffs aufgenommen wurden. Nach dem Waschen mit Lauge und mit Wasser, dem Trocknen über Chlorcalcium und dem Destillieren über Natrium ging das gesamte Benzol ohne Rückstand bei 79.6° (747.5 mm) über. Aus 904 g Teer wurden 303.3 g ganz reines Benzol erhalten, d. h. 33.5%. Unter Berücksichtigung der Destillationsverluste kann man die Ausbeute an chemisch reinem Benzol im Minimum auf 35% veranschlagen.

Da wir es hier mit einem synthetischen Benzol aus Acetylen zu tun hatten, erschien die Ermittlung der hauptsächlichsten Konstanten des Produktes geboten. Das spez. Gewicht wurde in einem 6.05 ccm fassenden Pyknometer zu $d_{(20)} = 0.88049$ und 0.88047 ermittelt, d_4^{20} , auf den leeren Raum bezogen, ergab sich zu 0.8790. Knops¹³ gibt für Benzol die Zahl d_4^{20} zu 0.8801 an, Weegmann¹⁴ für dieselbe Temperatur zu 0.8791. Unsere Werte für die Brechungsindices fallen nicht ganz mit denjenigen der genannten Forscher zusammen. Wir erhielten bei $t = 20$ $n_D = 1.49678$; $n_D = 1.50148$; $n_F = 1.51350$; $n_G = 1.52375$.

¹³ Landolt Börnstein Phys. Tab., 4. Aufl., S. 1025. ¹⁴ ibidem.

Toluol: Gleich der Benzol-Fraktion enthält auch die Fraktion 109—111° geringe Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, von denen das Produkt durch Waschen mit Schwefelsäure befreit wurde. Die Fraktion ging dann innerhalb eines Grades, bei 109—110° (739 mm), über und gab $n_{12} = 1.5055$. Der Gehalt des Acetylen-Teers an Toluol beträgt nicht über 4%.

p-Xylol: Die Rohbenzol-Fraktion 135—145° wurde nach dem Behandeln mit konz. Schwefelsäure und dem Waschen mit Alkali mit Wasserdämpfen übergetrieben. Wir erhielten 3.8 g Kohlenwasserstoff (0.42% des Gesamtteers) mit dem Sdp. 130—140° und $n_{10} = 1.5200$. Das Produkt wurde im Wasserbade mit alkalischem Permanganat oxydiert. Nach der Abscheidung des Mangansuperoxyds und dem Einengen der Lösung fiel auf Zusatz von Schwefelsäure die durch Oxydation entstandene Säure krystallinisch aus. Mit Wasserdampf flüchtige Anteile waren nicht vorhanden. Die Säure erwies sich als Terephthalsäure, fast unlöslich in heißem Wasser, sublimiert, ohne zu schmelzen.

Analyse des Silbersalzes: 0.1421 g Sbst.: 0.0102 g Silber.

$C_8H_4O_4Ag_2$. Ber. Ag 56.81, Gef. Ag 56.44.

Somit vermochten wir in der gesamten Fraktion nur die Anwesenheit von p-Xylol festzustellen.

Styrol: Zur Ermittlung des Styrols wurde die Fraktion 140—150° mit Bromwasser geschüttelt. Das ausgefallene Styroidibromid, aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz bei 73°.

Inden: Aus der Fraktion 150—180° wurde nach dem Behandeln mit Bromwasser und Überdestillieren des entstandenen Bromids mit Wasserdampf das Indenoxymbromid vom Schmp. 130° abgeschieden.

Naphthalin: Die Fraktionen 180—200° und 200—250° schieden beim Stehen- und Ausfrierenlassen reichlich Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 80° schmolzen und Naphthalin darstellten. 553 g Teer gaben 30 g reines Naphthalin, d. h. 6.7% der Teer-Menge.

Fluoren: Die Fraktionen, welche unter 13 mm zwischen 155 und 205°, bei gewöhnlichem Druck zwischen 275 und 350° siedeten, erstarrten in der Kälte. Das krystallinische Produkt wurde abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisiert. Es schmolz bei 115—116°. Die Ausbeute an reinem Fluoren betrug ca. 1%.

Anthracen: Das Roh-Anthracen wurde aus dem über 270° siedenden Anthracenöl abgeschieden. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Produkt bei 208°.

Auf diese Weise wurden von uns in dem unter den gegebenen Bedingungen entstandenen Acetylen-Teer sämtliche Hauptrepräsentanten der aromatischen Kohlenwasserstoffe festgestellt.

Vergleich der Eigenschaften von Steinkohlen-Teer verschiedener Herkunft mit denen des Acetylen-Teers.

Nach den Untersuchungen von Schniewind, Lunge und Schmidt sind der deutsche und kanadische Steinkohlen-Teer durch folgende Zahlenwerte charakterisiert:

Deutscher Teer		Kanadischer Teer
Spez. Gew. bei 15°	1.1198	1.088
Leichtöl, bis 170°	6.55 %	1.26 %
Mittelöl, » 230°	10.54 »	14.73 %
Schweröl, » 270°	7.62 »	7.07 »
Anthracenöl	44.35 »	21.38 »
Pech	30.55 »	53.03 »
Wasser	Spuren	1.52 »
Verlust	0.39 %	1.01 »
	<u>100.00 %</u>	<u>100.00 %</u>

Acetylen-Teer, erhalten bei verschiedenen Geschwindigkeiten des Durchgangs der Mischung von Acetylen und Wasserstoff durch den Ofen, nach R. Meyer:

Spez. Gew. Fraktionen	40 l in der Stunde		70-90 l in der Stunde	
	1.050		1.072	
	50—150°	30.4—23.5		10.3—9.10
»	150—250°	25.4—27.9		20.8—15.5
»	250—300°	15.6—20.8		15.8—17.1
»	350—380°	28.6—27.8	350—450°	9.6—16.7
Pech			Pech	44.0—41.6

Der von uns erhaltene Acetylen-Teer:

Spez. Gew.	0.9620, 0.9720, 0.9730 und 0.9800
Leichtöl bis 170°	49.00 (45 % bis 150°)
Mittelöl » 230°	11.71
Schweröl » 270°	9.54
Anthracenöl	21.17
Pech	6.80
Verlust	1.78

Das Mittelöl unseres Acetylen-Teers erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur zu einer mit Flüssigkeit durchtränkten, gelben, krystallinischen Masse; es enthält hauptsächlich Naphthalin. Die Analyse ergab:

0.1837 g Sbst.: 0.6267 g CO₂, 0.1156 g H₂O.

C₁₀H₈. Ber. C 93.69, H 6.31. Gef. C 93.05, H 7.04.

Das Schweröl ist von grünlicher Farbe und enthält reichliche Mengen Fluoren-Krystalle.

Das Anthracenöl ist granatrof gefärbt, nicht grün, welche Farbe für das Anthracenöl des Steinkohlen-Teers charakteristisch ist. Die Analyse des Öls ergab:

0.1209 g Sbst.: 0.4149 g CO₂, 0.0700 g H₂O.

(C₂H₂)_n. Ber. C 92.24, H 7.76. C₁₄H₁₀. Ber. C 94.33, H 5.67.

Gef. C 93.55, H 6.46.

Beim Erkalten scheidet das Öl eine krystallinische Masse ab, die reichliche Mengen Anthracen enthält. Das Roh-Anthracen wurde mit Chromsäure zu Anthrachinon oxydiert, welches letzteres mit Zinkstaub und Ätzwasser die charakteristische Reaktion auf Oxanthranol lieferte.

Vergleicht man die Angaben von Meyer mit den unsrigen, so ersieht man, daß der unter der Kontakt-Einwirkung der Holzkohle entstehende Acetylen-Teer sich scharf und bestimmt von dem unter anderen Bedingungen erhältlichen unterscheidet. Unser Teer ist unverhältnismäßig reicher an Leichtöl; das Mittel- und das Schweröl sind darin in Mengen enthalten, welche sich den Normen der Koksteer-Produkte nähern und erheblich geringer sind, als die im Meyerschen Teer vorhandenen Quantitäten. Was das Pech anbetrifft, so ist dessen Menge in unserem Teer sehr gering (6.8 %)

im Vergleich zum Pechgehalt des Koksteers (30.55–44.35%, und des Teers von Meyer (28.6–41.6%).

Benzin aus Acetylen.

Die Reduktion der bis zu 150° siedenden Anteile des Leichtöls aus Acetylen-Teer über Nickel ergab ein Gemenge cyclischer Kohlenwasserstoffe mit überwiegendem Gehalt an Cyclohexan. Die Eigenschaften des Gemisches sind: Sdp. 70–110°; $d_4^{20} = 0.7805$, $n_{24} = 1.4238$. Bei –15° noch nicht fest. Das Produkt stellt ein synthetisches Benzin von guter Qualität dar. Die Ausbeute an Benzin hängt mit den Ausbeuten an Leichtöl (ca. 50%) zusammen, welches hauptsächlich aus Benzol besteht. Das Produkt unterscheidet sich stark von dem von Sabatier und Senderens durch Reduktion über Nickel unter anderen Verhältnissen gewonnenen Acetylen-Kondensat. Das Benzin von Sabatier und Senderens siedete bei 70–100°; $d_{(0)} = 0.751$; die höhere Fraktion 100–125° zeigte das spez. Gew. $d_{(0)} = 0.762$.

Kondensation von Acetylen unter dem Einfluß von Platin und Palladium.

Platin schwarz wirkt nach Sabatier und Senderens gleich dem fein verteilten Kobalt und Eisen zerstörend auf das Acetylen; das Metall erglüht und bedeckt sich unter teilweiser Reduktion des Acetylens mit einer Rußschicht. Die Menge der gebildeten aromatischen Kohlenwasserstoffe ist gering. Beim Mischen von Acetylen mit Wasserstoff und Erwärmen auf über 180° bleibt das Reaktionsbild ungefähr dasselbe.

Um den Einfluß von Platin und Palladium auf die Bildung flüssiger Produkte bei der Acetylen-Kondensation unter etwas abgeänderten Verhältnissen zu studieren, haben wir folgende Versuche angestellt.

1. Das Acetylen wurde über aktiven platinieren Asbest¹⁵⁾ mit der Geschwindigkeit von 10 l in der Stunde geleitet, wobei bei gewöhnlicher Temperatur keine Kondensation stattfindet. Eine eben merkbare Bildung flüssiger Kondensationsprodukte fängt erst bei 300° an. Bei 650° und der Schnelligkeit von 15–20 l Acetylen in der Stunde geht die Kondensation intensiv vor sich: Es bildet sich ein hellgelbes, ganz durchsichtiges, aromatisches Teer-Destillat mit einer Ausbeute von 45–50%; spez. Gew. $d_{20} = 0.974$, $n_{20} = 1.5809$. 45% des Teers gingen bis 150° über.

Die Reaktion ist aber mit dem gleichzeitigen Zerfall von einem Teil des Acetylens verbunden, und der platinierter Asbest bedeckt sich mit Ruß. Dessen ungeachtet kann die Reaktion bis zu 15 Stdn. fortgeführt werden, ohne daß das Rohr sich verstopft. Eine Eigentümlichkeit dieses Teers bildet der geringe Gehalt an Pech (5%) bei der Fraktionierung, welcher Umstand auf die große Oberfläche der feinen platinieren Asbestfäden zurückzuführen ist; leider kann der Prozeß wegen der partiellen Spaltung des Acetylens nicht genügend lange Zeit fortgeführt werden.

2. Leitet man Acetylen über aktiven Palladium-Asbest bei gewöhnlicher Temperatur, so tritt keine Kondensation ein; dieselbe wird erst bei etwa 330° bemerkbar. Das Rohr verstopft sich aber bald mit Ruß, und der Versuch muß dann abgestellt werden. Die Menge des Kondensats ist äußerst ge-

¹⁵⁾ vergl. meine Abhandlung »Die Kinetik der Dehydrogenisations-Katalyse«, B. 56, 1249 [1923].

ring, es weist auch völlig andere Eigenschaften auf, enthält ungesättigte Kohlenwasserstoffe, schwärzt sich und verharzt an der Luft. Das Palladium ist demnach zum Zwecke der Kondensation von Acetylen gänzlich ungeeignet.

Es wurde noch das Verhalten von Acetylen gegenüber der Kontaktwirkung reiner ausgeglühter Asbestfäden festgestellt. Die Kondensation findet in diesem Falle gleichfalls bei 650° statt; der erhaltene, dicke, aromatische Teer ist schwarz gefärbt, sein spez. Gew. $d_{19} = 1.000$. Die Ausbeute beträgt ca. 40%. Die Kondensation verläuft ruhig ohne Verpuffungen; der Asbest bedeckt sich aber mit Ruß infolge der Acetylen-Spaltung. Längere Zeit hintereinander kann der Prozeß nicht fortgeführt werden.

Wie bekannt, haben Sabatier und Senderens bei der Wiederholung der Versuche von Moissan und Moureu gefunden, daß frisch reduziertes Nickel in Berührung mit Acetylen bei 180° unter Erglühen und Kohleabscheidung einen Teil des Kohlenwasserstoffs zerstört, während gleichzeitig die unzersetzten Anteile an Acetylen sich teils zu aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensieren, teils reduziert werden. Die Hydrogenisationsvorgänge erstrecken sich hierbei nicht nur auf das Acetylen selbst, sondern auch auf dessen Kondensationsprodukte.

In Kontakt mit Acetylen ruft Nickel nach den Beobachtungen dieser Forscher mithin einen dreifachen Effekt hervor: 1. Rasche Spaltung von Acetylen unter Abscheidung von Kohle und Wasserstoff-Entbindung, sowie Polymerisation zu aromatischen Kohlenwasserstoffen. 2. Kondensation von Acetylen zu einem festen Kohlenwasserstoff, welcher mit Cupren, $[C_7H_6]_x$ (wohl Hexaphenyl-cyclohexan, $C_6H_6(C_6H_5)_6$) identisch ist. 3. Hydrogenisation von Acetylen und der aus letzterem entstandenen gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Allen diesen Versuchsbedingungen gegenüber weist die Durchführung der Kondensation von Acetylen im Kontakt mit aktivierter Kohle folgende Vorteile auf: 1. Man ist imstande, die Reaktion bei der hohen Temperatur von $600-650^{\circ}$ auszuführen; diese Temperatur ist für den Kondensationsprozeß die günstigste. 2. Dank der Anwesenheit von Kohle verläuft die Kondensation ruhig, ohne Verpuffungen oder Explosionen von Acetylen, dessen Verdünnung mit irgend einem indifferenten Gase somit nicht notwendig ist. 3. Die Ablagerung von kohligem Massen auf dem Kontaktmaterial ist nur ganz unbedeutend. 4. Die Kondensation von Acetylen zu einem festen Kohlenwasserstoff (Cupren) findet nicht statt. 5. Die Hydrogenisation der entstehenden aromatischen Kohlenwasserstoffe bleibt fast ganz aus, wie aus der Analyse des Mittelöls und Anthracenöls zu ersehen ist. 6. Unter den Kondensationsprodukten nimmt Benzol den ersten Platz ein.

Unwillkürlich ergibt sich hieraus die Frage, ob die Synthese des Benzols aus Acetylen bzw. aus Calciumcarbid vielleicht in nicht allzu ferner Zukunft zu technischer Bedeutung gelangen könnte. Man wird diese Frage zurzeit wohl etwa wie folgt beantworten dürfen: Da nunmehr erwiesen ist, daß auch eine glatte Kondensation des Acetylen zu Benzol möglich ist, so scheint es nicht ausgeschlossen zu sein, daß in absehbarer Zeit bei erhöhter Nachfrage nach aromatischen Kohlenwasserstoffen die letzteren nicht nur auf dem Umwege über den Steinkohlen-Teer, son-

dern vielleicht auch unmittelbar aus der Kohle über das Calciumcarbid mit wirtschaftlichem Erfolge gewonnen werden können. Die in der Geschichte der Chemie klassische Acetylen-Benzol-Synthese von Berthelot würde dann, wenn auch in modifizierter Form, die Grundlage der Fabrikation von Benzol, Naphthalin und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen bilden können.

46. Jakob Meisenheimer und Walter Lamparter: Zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung (II.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 3. Dezember 1923.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ sind aus den neubegründeten Raumformeln der Benzil-monoxime auch für das α - und β -Benzil-dioxim die den bisher üblichen entgegengesetzten Konfigurationen abgeleitet; das α -Dioxim stellt die *anti*-, das β -Dioxim die *syn*-Form dar, während für das γ -Dioxim die *amphi*-Formel beizubehalten ist. Es ist damals darauf hingewiesen worden, daß die neuen Formeln sich besser als die vordem gültigen den in der Literatur mitgeteilten Beobachtungen über die verschiedene Neigung der Dioxime zur Wasser-Abspaltung anpassen. Da die Angaben darüber indessen in sich nicht ganz widerspruchlos sind, erschien eine Nachprüfung erwünscht. Diese hat ergeben, daß in der Tat die Wasser-Abspaltung nicht so verläuft, wie es in der ersten Mitteilung nach den Angaben der Literatur angenommen ist.

Die von K. Auwers und V. Meyer²⁾ benutzte Methode, die Wasser-Abspaltung aus den Dioximen durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf rund 200° herbeizuführen, erschien uns für einen exakten Vergleich zu ungenau. Wir erhitzen eine abgewogene Menge reiner Substanz im Vakuum auf bestimmte Temperaturen und untersuchten Rückstand und Sublimat:

1. 1.0000 g α -Dioxim (Schmp. 238°) verlor bei 12-stdg. Erhitzen im Hochvakuum³⁾ auf 155° (im Brom-benzol-Dampf) 0.0198 g. Der verflüchtigte Anteil schlug sich im kälteren Teil des Apparates als weißer Beschlag nieder. Schmp. des Rückstandes 237.5°, des Sublimats 232°.

2. β -Dioxim (Schmp. 207°): Nach 4-stdg. Erhitzen wie oben 0.1323 g Abnahme. Schmp. des Rückstandes 207°, des Sublimats 208°.

3. γ -Dioxim (Schmp. 163°): Nach 1-stdg. Erhitzen wie oben 0.0755 g Abnahme. Schmp. des Rückstandes 206°. Das Sublimat bestand deutlich sichtbar aus 2 Fraktionen; im wärmeren Teil des Rohrs saßen kleine Krystalle vom Schmp. 205°, in der kälteren Zone eisblumenähnliche Bildungen vom Schmp. 88–90° (Anhydrid). Letztere Substanz erschien sofort, als der Heizmantel vom Brom-benzol-Dampf erfüllt war, nach 2 Min. wurde auch β -Dioxim sichtbar und nach $\frac{1}{4}$ Stde. sublimierte ausschließlich nur noch dieses. Bei tieferer Temperatur (135°) war die Anhydridbildung auch noch deutlich, aber geringer, die Umwandlung des Restes in β -Dioxim ebenso vollständig.

Erhitzen der 3 Dioxime unter 15 mm. Druck auf 155° ergab vollkommen entsprechende Resultate.

Aus diesen Versuchen folgt, daß das α -Dioxim sich beim Erhitzen im Vakuum unter teilweisem Übergang in β -Dioxim am langsamsten verflüchtigt, das β -Dioxim sublimiert schneller und völlig unverändert,

1) B. 54, 3206 [1921]. 2) B. 21, 810 [1888].

3) Der benutzte Apparat war der bei Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. I, S. 19, Leipzig 1921, beschriebenen Anordnung ähnlich konstruiert.