

ziert sind, und derartige „pseudo-homogene“ Säuren, die früher als „Gleichgewichts-Säuren“ (von echten und Pseudo-Säuren) angesehen wurden, zu Elektrolyten machen. Freie Halogenosäuren existieren deshalb nicht, weil sie wegen der Nicht-Existenz des ionogenen Wasserstoffs spontan in Halogenwasserstoff und die Halogenverbindung der betr. Elemente zerfallen. Ihre allein existenzfähigen „Hydrate“ oder „Alkoholate“ sind wie die der anderen starken Säuren Oxoniumsalze.

Gegenüber Wasser verhalten sich alle Säuren als „Pseudo-Elektrolyte“, weil sie erst durch Addition von Wasser an die „sauen“ Wasserstoffatome mehr oder minder weitgehend in Hydroxoniumsalze verwandelt und dissoziiert werden.

Diese Phänomene lassen sich am schärfsten elektrochemisch durch den kurzen Satz ausdrücken: Nicht Säuren, sondern nur Salze sind Elektrolyte.

Endlich eine Schlußbemerkung didaktischer Art: Die bisherigen Definitionen der Säuren sind, wenn sie nicht überhaupt, wie in verschiedenen guten Lehrbüchern, fehlen, seit Jahren fast nur aus dem Verhalten ihrer wäßrigen Lösungen im Sinne der Dissoziationstheorie abgeleitet worden — ohne Rücksicht auf ihr chemisches Verhalten im nicht-dissoziierten Zustande. Die sich hieraus ergebenden Unzulänglichkeiten sind besonders deutlich von Oppenheimer (Lehrbuch der Chemie, 1923, S. 10) mit Recht als unzulänglich kritisiert worden. Allein die daselbst vermißte rein chemische Begriffsbestimmung der Säuren kann doch aus ihrem Verhalten im homogenen bzw. nicht-dissoziierten Zustand auf Grund der von Berzelius und Liebig entwickelten Ansichten und des Nachweises, daß A. Werners Komplexformeln hinwegfallen, jetzt sehr einfach bereits bei der Einführung in die Chemie ohne die Theorie der elektrolytischen Dissoziation und ohne den Begriff des hypothetischen Wasserstoff-Ions in folgender, ohne weiteres verständlicher, rein chemischer Fassung gegeben werden:

Säuren sind Verbindungen des Wasserstoffs mit negativen Atomen oder Atomkomplexen; Sauerstoffsäuren sind zugleich auch Derivate des Wassers, in denen ein H-Atom durch negativere Atome oder Atomkomplexe ersetzt ist. Die Säuren haben infolgedessen die Tendenz, ihre Wasserstoffatome durch positivere Atome (Metalle) oder Atomkomplexe zu ersetzen und dadurch in Salze überzugehen. Aus dieser Salzbildungs-Tendenz ist das Maß für ihren Aciditätsgrad (ihre Stärke) abzuleiten. Die Acidität der Säuren XH oder X.OH steigt mit Zunahme der negativen Natur der Substituenten X, und wird also bestimmt durch die verschiedene starke Tendenz der Säuren zur Salzbildung oder auch umgekehrt durch die verschiedene Stabilität ihrer Salze. Diese zur Einführung in die Chemie genügenden Definitionen sind natürlich später, am besten wohl bei der Behandlung der Salpetersäure und der Oxoniumsalze, besonders des dem Ammoniumperchlorat vergleichbaren Oxoniumperchlorats, dahin zu ergänzen, daß die Stärke der Säuren am sichersten durch Vergleich ihrer Tendenz zur additiven Salzbildung mit ungesättigten Stoffen bestimmt wird, vor allem mit Wasser und verwandten Oxyden durch ihre verschieden große Tendenz zur Bildung von Oxoniumsalzen.

Meinem Privatassistenten Hrn. Dr. Leopold Wolf spreche ich für seine wertvolle Mitwirkung an dieser Untersuchung hiermit meinen besten Dank aus.

### 347. N. A. Orlow: Über die pyrogenetische Dissoziation von Phenanthren in Gegenwart von Wasserstoff unter Druck.

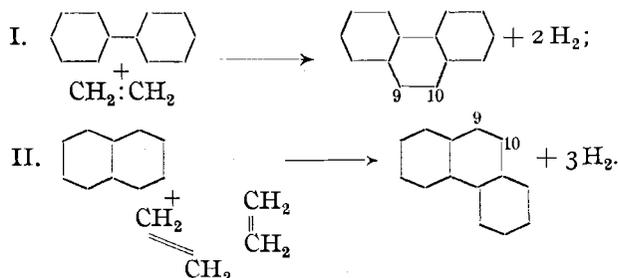
[Aus d. Chem. Institut d. Russ. Akad. d. Wiss., Leningrad.]

(Eingegangen am 15. Juni 1927.)

Unter der großen Menge von Reaktionen zur pyrogenetischen Bildung des Phenanthrens<sup>1)</sup> verdienen diejenigen die meiste Aufmerksamkeit, bei denen eine wirkliche Synthese dieses Kohlenwasserstoffs aus

<sup>1)</sup> Graebe, A. **167**, 161; Barbier, Ann. Chim. Phys. [5] **7**, 532; Kraemer und Spilker, B. **23**, 85 [1890]; Schultz, B. **10**, 114, 117 [1877]; Kraemer und Spilker, B. **33**, 2267 [1900]; Ferko, B. **20**, 660 [1887]; Schultz und Würth, C. **1905**, I 1444 u. a.

einfacher gebauten Molekülen stattfindet. Zu den Reaktionen dieser Art gehören in erster Linie die Synthesen von Barbier und von Ferko. Der erste beobachtete die Bildung des Phenanthrens beim Leiten eines Gemisches von Äthylen und Diphenyl-Dämpfen durch ein zum Glühen erhitztes Rohr; der zweite fand Phenanthren unter den Produkten, die in analoger Weise aus Äthylen und Naphthalin entstanden waren. Im ersten Fall tritt mit einem Mol. Diphenyl ein Mol. Äthylen in Reaktion, im zweiten Fall kommen auf ein Mol. Naphthalin zwei Mol. Äthylen. In beiden Fällen wird Wasserstoff ausgeschieden:



Man kann annehmen, daß unter gewissen Bedingungen derartige pyrogenetische Reaktionen umkehrbar sein können. Dann könnte die in umgekehrter Richtung verlaufende Reaktion, wenn auch nicht direkt die Ausgangssubstanzen, so doch deren nächste Umwandlungsprodukte liefern. Von dieser Überlegung ausgehend, erhitzte Barbier<sup>2)</sup> irgendein Hydrierungsprodukt des Phenanthrens (nach seiner Meinung könnte es Dihydro-phenanthren gewesen sein) kurze Zeit im zugeschmolzenen Rohr; er erhielt Diphenyl und Benzol; die Bildung des letzteren sucht er durch Polymerisation der als Acetylen abgespaltenen Phenanthren-Brücke 9–10 zu erklären.

Padoa und Fabris<sup>3)</sup> untersuchten die Dehydrogenisierung der in Gegenwart von Nickel hydrierten Phenanthrene und fanden, daß die Wasserstoff-Abgabe von partiellem Zerfall des Moleküls und Bildung neuer Kohlenwasserstoffe begleitet wird, wobei der Wasserstoff-Druck diesen Zerfall begünstigt.

Bezüglich der zweiten Synthese, der von Ferko, gibt es meines Wissens keine Literatur-Angaben über deren mögliche Umkehrbarkeit. Eine gewisse Analogie könnte man in den gegenseitigen Umwandlungen von Tetralin, Oktanthen und Oktracen unter Einwirkung von Aluminiumchlorid, wie sie Schroeter<sup>4)</sup> beschrieben hat, erblicken.

Nachdem ich die unter Wasserstoff-Druck verlaufende pyrogenetische Dissoziation einer ganzen Reihe verhältnismäßig einfacher aromatischer Verbindungen untersucht hatte, kam ich zur Schlußfolgerung, daß dieses Verfahren auch auf das Phenanthren anwendbar sein könnte. So z. B. zerfällt Acenaphthen leicht in Äthylen, das dann natürlich zu Äthan reduziert wird, und Naphthalin; Diphenyl liefert Benzol usw.; diese Reaktionen sind den Bildungsreaktionen dieser Kohlenwasserstoffe direkt entgegen-

<sup>2)</sup> loc. cit.<sup>3)</sup> Gazz. chim. Ital. **39**, I 333; C. **1908**, II 1103.<sup>4)</sup> B. **57**, 1990 [1924].

gesetzt. Wenn das Molekül einer aromatischen Verbindung unter dem Einfluß von hoher Temperatur, die durch Zusatz des Katalysators herabgesetzt ist, Tendenz zur Dissoziation zeigt, so werden die entstehenden Bruchstücke sofort durch den Wasserstoff fixiert, wodurch sie vor der möglichen Kondensation geschützt werden. Diese, zuerst von Ipatiew<sup>5)</sup>, in neuester Zeit von Kling<sup>6)</sup> untersuchte Erscheinung liegt dem sog. „Bergius-Prozeß“ zugrunde.

Die oben erwähnten Versuche von Barbier und von Padoa und Fabris gaben keine Möglichkeit, irgendwelche Schlußfolgerungen über die Produkte der Phenanthren-Dissoziation zu ziehen, da der erste der genannten Forscher von einer unbekanntem Substanz ausging, die beiden letzteren dagegen die Frage bezüglich der Natur der bei ihren Versuchen sich bildenden Kohlenwasserstoffe gar nicht berühren. Jedenfalls sind a priori beide Dissoziations-Möglichkeiten des Phenanthrens, sowohl die zu Diphenyl wie die zu Naphthalin, in gleichem Grade wahrscheinlich. Die erstere würde in Analogie zu allen jenen Reaktionen (Oxydation, Anlagerung, Hydrierung zu Dihydro-phenanthren) stehen, bei welchen stets die Einwirkung gerade die Stellung 9—10 trifft. Die Annahme, daß auch die Dissoziation denselben Weg gehen würde, erscheint deshalb absolut berechtigt; als Produkte könnten auftreten entweder Diphenyl (im Falle der Abspaltung der Brücke) oder *o,o'*-Ditolyl (im Falle bloßer Aufspaltung). Beide Produkte müßten bei meinen Versuchsbedingungen unter Bildung von Benzol bzw. Toluol zerfallen. Andererseits beobachtete ich beim Durchleiten von Phenanthren-Dämpfen durch ein glühendes Rohr eine partielle Isomerisierung zu Anthracen. Dieser Umstand spricht zugunsten der Dissoziation unter Bildung von Naphthalin:



Unter Wasserstoff-Druck kann natürlich Anthracen-Bildung nicht stattfinden, da bei der Aufspaltung eines Ringes die freigewordenen Valenzen sofort Wasserstoffatome fixieren. Deswegen ist nur die Bildung von Alkyl-naphthalinen mit längerer oder kürzerer Seitenkette möglich, und je nach dem Grade der Desaggregation auch von Naphthalin selbst oder sogar jener Produkte, die sich bei seiner pyrogenen Behandlung bilden, wie dies vor kurzem von Ipatiew und Kljukwin<sup>7)</sup> beschrieben wurde. Aus ihren Versuchen folgt, daß Naphthalin beim Erhitzen in Gegenwart von Tonerde und Nickeloxyd unter Wasserstoff-Druck auf 450—480° zum Teil in Tetralin, sowie mono- und disubstituierte Benzole übergeht. Folglich kann die Aufspaltung des Tetramethylen-Ringes im Tetralin nach verschiedenen Richtungen verlaufen. Daß die Bildung von Benzol und seinen Homologen nicht durch unmittelbare Aufspaltung eines der Naphthalin-Ringe zu erklären ist, sondern daß sie das Übergangsstadium eines hydrierten Naphthalins durchlaufen, habe ich in den einzelnen Experimenten fest-

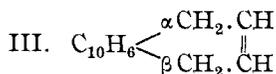
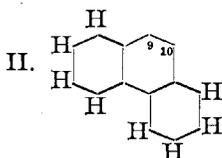
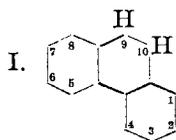
<sup>5)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **36—38** [1904—1906].

<sup>6)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 389, 526 [1926].

<sup>7)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **56**, 245.

gestellt. Dieselben Produkte werden in gleicher Ausbeute schon nach 4–5-stdg. Erhitzen (statt nach 24–30-stdg.) erhalten, wenn man, statt vom Naphthalin auszugehen, fertiges Tetralin nimmt.

Es war nun anzunehmen, daß auch das Phenanthren sich analog dem Naphthalin verhalten, und daß auch seine Dissoziation als Zwischenstadium die Bildung von hydrierten Produkten durchlaufen würde. Tatsächlich zeigte der Versuch, daß bei andauerndem Erhitzen des Phenanthrens mit Tonerde in dem Ipatiewschen eisernen Apparat bei Gegenwart von Wasserstoff entstehen: Dihydro-phenanthren, Alkyl-naphthaline, Naphthalin und Produkte der Dissoziation des letzteren. Diese Tatsache berechtigt zu der Annahme, daß die Naphthalin-Dissoziation des Phenanthrens über das Dihydro-phenanthren verläuft. Im Widerspruch hierzu steht jedoch die letzterem Derivat gewöhnlich zugeschriebene Struktur, nämlich die Anlagerung des Wasserstoffs in Stelle 9–10. Die Struktur I



macht auch den Übergang des Dihydro-phenanthrens in höher hydrierte Produkte (daß eine solche Graduierung in der Wasserstoff-Anlagerung existiert, wurde von Ipatiew nachgewiesen<sup>8)</sup>) — das Tetranthren und das Oktanthren — schwer verständlich; die Struktur dieser beiden Verbindungen ist von Schroeter<sup>9)</sup> einwandfrei aufgeklärt worden, der z. B. für das Oktanthren die Formel II streng bewiesen hat. In diesen Verbindungen ist aber gerade die Doppelbindung 9–10 bei der Einwirkung des Wasserstoffs unberührt geblieben. Wenn man jedoch dem Dihydro-phenanthren die Struktur eines Naphthalinkernes mit einem in  $\alpha, \beta$ -Stellung angeschlossenen hydrierten Ring erteilt, z. B. III, so entfällt die erwähnte Deutungs-Schwierigkeit. Um jedoch diese Formel mit der gewöhnlich angenommenen symmetrischen Struktur des Dihydro-phenanthrens in Einklang zu bringen, muß man annehmen, daß unter gewissen Bedingungen eine Wanderung zweier Wasserstoff-Atome aus dem einen Kern in den anderen möglich ist:



### Beschreibung der Versuche.

Die pyrogenetische Dissoziation des Phenanthrens wurde in einem Ipatiewschen Hochdruck-Apparat von etwa 800 ccm Inhalt durchgeführt. Der Anfangsdruck des Wasserstoffs betrug etwa 75 Atm. Als Katalysator wurden 7–10% eines Gemisches von Tonerde mit Kupfer- oder Nickel- oder Eisen-Oxyd zugesetzt. Vom Phenanthren kamen bei jedem Versuch 35–40 g zur Verwendung. Die Temperatur, bei der die Dissoziation beginnt, liegt zwischen 440° und 450°. Etwas schneller geht die Reaktion bei 500° vor sich. Die entstehenden Produkte bleiben stets die

<sup>8)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 40, 499.

<sup>9)</sup> loc. cit.

gleichen, auch wenn bei beginnender Rotglut gearbeitet wird. Bei langer Dauer des Versuches (40–48 Stdn.) sind Benzol-Kohlenwasserstoffe, die aus Naphthalin entstehen, fast die einzigen Produkte. Um die Zwischenstufen zu fassen, wurden die Versuche nach 20–24 Stdn. unterbrochen. Beim Abkühlen nimmt der Wasserstoff-Druck im Vergleich zum Anfangsdruck um 15–20 Atm. ab. (Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß bei den angegebenen Temperaturen ein Teil des Wasserstoffs durch die Wände diffundiert.) Das Gas besteht nur aus Wasserstoff und gesättigten Kohlenwasserstoffen, deren Menge im Verhältnis zur Versuchsdauer zunimmt. Der Bombeninhalte stellt eine mehr oder weniger dicke, braune Flüssigkeit mit starker grüner Fluoreszenz dar. Abscheidung von Kohle wurde nicht beobachtet.

So wurden 200 g Phenanthren verarbeitet; an destilliertem Rohprodukt konnten 150 g gesammelt werden. Ungefähr 50 g wurden also zur Bildung gasförmiger Produkte verbraucht. Bei der Fraktionierung hält das Thermometer kaum bei irgendeiner Temperatur an. Infolgedessen wurde das Produkt zur Untersuchung nach mehreren Destillationen in folgende Fraktionen aufgeteilt: I. 80–210°: 65 g, II. 210–245°: 18 g, III. 245–270°: 13 g, IV. 270–320°: 5 g, V. 320–345°: 28 g.

Die erste Fraktion enthält mono- und hauptsächlich disubstituierte Benzole. Benzol selbst kommt in nur ganz unbedeutenden Mengen und auch das nur bei längerer Versuchsdauer vor. Die gesamte Fraktion löst sich ohne Verharzung in Schwefelsäure und reagiert mit Nitriergemisch. Bis zu 75% der Fraktion destillieren bei 130°–160°. Das spez. Gewicht beträgt  $d_{20}^{25} = 0.8871$ ;  $n_D^{25} = 1.4968$ . Bei der Oxydation mit alkalischem Permanganat wird ein Gemisch von Benzoesäure und *o*-Phthalsäure erhalten, die nach ihrer Trennung durch Chloroform identifiziert wurden.

Die zweite Fraktion erstarrt bei Zimmer-Temperatur. Sie enthält fast das gesamte Naphthalin, das in einer Menge von 11 g auf einem Saugtrichter abgepreßt und dann aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Schmp. 79°, Sdp. 217°.

$C_{10}H_8$ . Ber. C 93.75, H 6.25. Gef. C 93.69, H 6.41.

Aus dem flüssigen Teil und der Mutterlauge wurde durch Destillation eine Fraktion vom Sdp. 240°–245° und  $n_D^{25} = 1.6080$  isoliert.

$C_{10}H_7 \cdot CH_3$ . Ber. C 92.71, H 6.98. Gef. C 92.90, H 7.10.

Die angeführten Konstanten sprechen für Methyl-naphthalin, jedoch schmilzt das Pikrat nicht scharf, und bei starker Kühlung scheiden sich aus der Flüssigkeit Naphthalin-Kryställchen ab; es ist also möglich, daß hier ein Gemisch von Methyl-naphthalin mit Naphthalin und mit dem in der dritten Hauptfraktion enthaltenen Produkt vorliegt.

Die dritte Fraktion wurde in das Pikrat übergeführt; dieses ist nach dem Umkrystallisieren gelb und schmilzt bei 71–76°. Nach Zersetzung mit Alkali und Destillation mit Wasserdampf wurden 7 g Öl erhalten; das Öl wurde über Natrium destilliert; es geht dann bei 248–253° über und hat einen angenehmen Anis-Geruch. Bei der Kühlung mit einem Eis-Salz-Gemisch erstarrt es bei ungefähr –19°.  $d_{20}^{25} = 1.0015$ ;  $n_D^{25} = 1.591$ ; Mol.-Gew. gef. 148; für  $C_{10}H_7 \cdot C_2H_5$  ber.  $d^{20} = 1.0076$  und Mol.-Gew. 156.

$C_{10}H_7 \cdot C_2H_5$ . Ber. C 92.31, H 7.69. Gef. C 92.42, 92.37, H 7.62, 7.53.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure nach Roux<sup>10)</sup> wurden nur so unbedeutende Mengen einer Säure erhalten, daß sie nicht einmal zu einer Schmelzpunkts-Bestimmung ausreichten. Jedoch berechtigen die angeführten Konstanten zu der Annahme, daß  $\beta$ -Äthyl-naphthalin vorliegt.

Die vierte Fraktion erstarrt zum Teil schon bei der Destillation. Durch Abkühlen und Absaugen wurde ein Öl erhalten, das unter geringer Zersetzung zwischen 260° und 275° siedete.  $d_0^{25} = 0.991$ .



In dieser Fraktion ist eine Beimengung von Dihydro-phenanthren wahrscheinlich, welches in der nächst höheren Fraktion enthalten ist, da es schon bei ungefähr 280° beginnt, die anderen Fraktionen zu verunreinigen. Die durch Abkühlung abgeschiedene, feste Substanz bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, zarte, schneeweiße Blättchen und schmilzt bei 312–318°. Durch Vermischen ihrer heißen, alkohol. Lösung mit einer ebensolchen Lösung von Pikrinsäure wurde das Pikrat dargestellt; nach 2-maliger Krystallisation aus Alkohol bildet es lange, ziegelrote Nadeln und schmilzt bei 135–137°; beim Titrieren mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge gab es einen Gehalt an Pikrinsäure = 57.4%, für Dihydro-phenanthren berechnen sich 57.3%.

Die fünfte Fraktion ist ein Gemisch von Phenanthren und Dihydro-phenanthren. Das Phenanthren wurde nach zahlreichen Krystallisationen aus Alkohol isoliert.

Auch bei 200 g Ausgangsmaterial ist es mir nicht gelungen, alle bei der Dissoziation des Phenanthrens entstehenden Verbindungen zu isolieren und zu identifizieren, da die Trennung der erhaltenen Kohlenwasserstoffe (Alkyl-naphthaline) große Schwierigkeiten bietet.

#### Isomerisierung des Phenanthrens zu Anthracen.

Das zum Versuch angewandte Phenanthren stammte aus der letzten Fraktion der oben besprochenen Versuche. Seine Dämpfe wurden im Wasserstoff-Strom durch ein zum Glühen erhitztes, kupfernes Rohr geleitet. Bei einem gewissen Optimum der Gasgeschwindigkeit und wenn die Temperatur 750° nicht übersteigt, kann im braunen Produkt der Pyrogenese Anthracen nachgewiesen werden. Beim Waschen des Rohproduktes mit Äther, Toluol und Äthylacetat löst sich der größte Teil desselben auf. Der ungelöst gebliebene Rückstand gibt mit alkoholischer Pikrinsäure-Lösung das charakteristische, dunkelrote Pikrat des Anthracens. Dieser Versuch steht also in voller Übereinstimmung mit der alten Beobachtung von Berthelot<sup>11)</sup>, nach welcher das Reten unter den gleichen Bedingungen sich ebenfalls in Anthracen umwandelt.

#### Dissoziation von Diphenyl.

25 g Diphenyl, 2 g Tonerde und 1 g Kupferoxyd wurden 4 Stdn. bei einem Anfangs-Wasserstoff-Druck von 55 Atm. auf 450–480° erhitzt. Beim Abkühlen nahm der Druck ab. Das Gas bestand aus reinem Wasserstoff. Aus dem flüssigen Produkt wurden 12 g Benzol abdestilliert. Der Rest besteht aus unverändertem Diphenyl.

<sup>10)</sup> Ann. Chim. Phys. [6] 12, 306 [1887].

<sup>11)</sup> Bull. Soc. chim. France [2] 7, 231.

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß die pyrogenetische Dissoziation des Phenanthrens unter Wasserstoff-Druck über Dihydro-phenanthren als Zwischenstadium verläuft und zur Aufspaltung des einen Ringes im Phenanthren-Molekül unter Bildung von Naphthalin und Alkyl-naphthalinen führt. Hier findet also ein der Synthese des Phenanthrens aus Naphthalin und Äthylen entgegengesetzter Prozeß statt.

Eine Dissoziation im Sinne der Reaktion, die der Bildung von Phenanthren aus Diphenyl und Äthylen entgegengesetzt wäre, ist unter meinen Versuchsbedingungen anscheinend nicht zu beobachten; hierfür spricht der Versuch mit Diphenyl. Wenn eine solche Reaktion stattfinden würde, so müßte Benzol oder Toluol ihr Hauptprodukt sein. Es ist möglich, daß die Naphthalin-Dissoziation des Phenanthrens durch seine Neigung, sich zum symmetrischen Anthracen zu isomerisieren, bedingt wird; dieser Prozeß muß unter dem Einfluß des Wasserstoffes in seinem ersten Stadium — der Aufspaltung des Ringes — abbrechen und wiederum zur Bildung von Alkyl-naphthalinen führen. Außerdem machen diese Versuche die Annahme wahrscheinlich, daß zwischen den beiden Dihydro-phenanthrenen — dem mit der Wasserstoff-Anlagerung in 9,10 und dem mit der Wasserstoff-Anlagerung im benachbarten Ring — eine dynamische Isomerie besteht.

Ich halte es für meine Pflicht, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. W. Ipatiew meinen besten Dank für die Zurverfügungstellung seines Laboratoriums auszusprechen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 348. W. N. Ipatiew und A. D. Petrow: Pyrogenetische Zersetzung der Ketone unter hohen Drucken.

[Aus d. Chem. Institut d. Russ. Akad. d. Wiss., Leningrad.]

(Eingegangen am 15. Juni 1927.)

In unseren früheren Arbeiten<sup>1)</sup> über die Dehydratations-Kondensation des Acetons unter Druck zwischen 350° und 400° haben wir schon erwähnt, daß bei einer Steigerung der Temperatur auf 500° parallel mit der Dehydratations-Kondensation eine Zersetzung des Acetons einsetzt, die durch eine Abscheidung von Kohle und Entwicklung von Gasen mit ziemlich bedeutendem Kohlenoxyd-Gehalt charakterisiert wird; wir haben damals bereits mitgeteilt, daß der Kohlenwasserstoff-Gehalt im flüssigen Kondensat mit steigender Temperatur gleichfalls steigt.

Es war nun interessant, die Zersetzung des Acetons (und anderer Ketone) unter Druck in Gegenwart eines die Dissoziations-Temperatur senkenden Katalysators, der Tonerde, bei 500° und höher, also bei Temperaturen, bei welchen die Wasser-Abspaltung durch eine Carbonyl-Abspaltung abgelöst wird, genauer aufzuklären.

Dies erschien uns um so interessanter, als die Zersetzung der Ketone unter dem Einfluß der Hitze bisher nur unter Atmosphären-Druck, ohne Gegenwart von Katalysatoren und nur bei sehr hoher Temperatur (1000°) untersucht war. Es drängte sich natürlich der Zweifel auf, ob alle bei so hoher Temperatur erhaltenen Zersetzungsprodukte primäre Produkte waren,

<sup>1)</sup> B. 59, 2035 [1926]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 1028; B. 60, 753 [1927].