

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 Arbeiten¹⁾ 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.

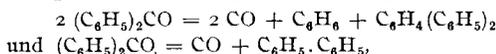
Dies erschien uns um so interessanter, als die Zersetzung der Ketone unter dem Einfluß der Hitze bisher nur unter Atmosphären-Druck, ohne Gegenwart von Katalysatoren und nur bei sehr hoher Temperatur (1000°) untersucht war. Es drängte sich natürlich der Zweifel auf, ob alle bei so hoher Temperatur erhaltenen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

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

die das wirkliche Bild der pyrogenetischen Umwandlungen der Ketone liefern, ob sie nicht vielmehr wenigstens zum Teil als Ergebnis sekundärer, unter den Zerfallsprodukten der Ketone verlaufender Reaktionen aufzufassen sind.

Bekanntlich gelangten Barbier und Roux²⁾, als sie Aceton, Acetophenon und Benzophenon durch ein Kupferrohr bei 1000⁰ leiteten, zu folgenden Resultaten: 1. Aus Aceton entstehen hierbei hauptsächlich Gase (Kohlenoxyd, Methan, Wasserstoff und Äthylen) und in nur ganz unbedeutender Menge ein flüssiges Kondensat, in dem Naphthalin nachgewiesen wurde. 2. Aus Benzophenon erhält man neben einer großen Menge Kohle noch Benzol, Diphenyl, *p*-Diphenyl-benzol und wenig Benzaldehyd; in den gasförmigen Produkten Kohlenoxyd und Wasserstoff. 3. Aus Acetophenon wurden dieselben Produkte wie aus Benzophenon und außerdem in geringer Menge Toluol erhalten.

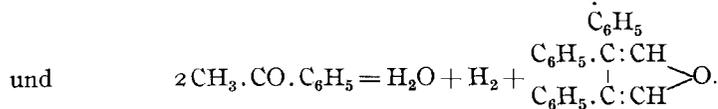
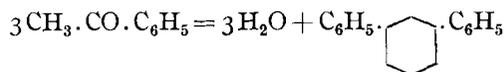
Die Entstehung des Diphenyls und des *p*-Diphenyl-benzols drücken die Verfasser z. B. für das Benzophenon durch folgende Gleichungen aus:



d. h. sie halten dieselben für unmittelbare Zersetzungsprodukte der Ketone.

Die von uns unternommene Untersuchung der pyrogenetischen Zersetzung der Ketone unter den oben genannten Bedingungen, also unter Druck, in Gegenwart von Tonerde und bei 550⁰ nicht übersteigenden Temperaturen, führte zu folgenden Ergebnissen.

Das Erhitzen des Acetophenons zeigte, daß bei 270—300⁰ die Hälfte des angewandten Ketons eine Veränderung erleidet, wobei in einer Ausbeute von 30% d. Th. (berechnet auf das verbrauchte Acetophenon) ein Gemenge aus Triphenyl-benzol und 3,4-Diphenyl-furfuran erhalten wird (der Rest ist ein rotes, zum Teil destillierbares Harz). Diese Produkte entstehen augenscheinlich nach den Gleichungen:



Die Bildung dieser Verbindungen wurde früher von Engler und Dengler³⁾ beim Erhitzen des Acetophenons im zugeschmolzenen Glasrohr mit ZnCl_2 beschrieben. Abweichend hiervon bildet sich bei unseren Versuchsbedingungen (Erhitzen im eisernen Rohr) gar kein Dypnon, und die Ausbeute an Diphenyl-furfuran ist bei uns dementsprechend etwas höher.

Bei 380—420⁰ tritt bereits das gesamte Acetophenon in Reaktion, wobei auch in diesem Falle ein Gemenge aus Benzol, Toluol, Äthyl-benzol und *o*-Xylol in einer 15-proz. Ausbeute (der Rest ist ein Harz) entsteht, in dem wir weder Diphenyl noch *p*-Diphenyl-benzol, die von Barbier und Roux benannten Produkte, finden und nur eine geringe Menge Benzoesäure nachweisen konnten.

In der Annahme, das Äthyl-benzol sei das Produkt der Hydrierung von Acetophenon durch den bei der Reaktion entstehenden Wasserstoff in Gegenwart des Eisens (die katalytischen Eigenschaften des Eisens wurden

²⁾ Bull. Soc. chim. France [2] **46**, 268.

³⁾ B. **26**, 1445 [1893].

schon früher mehrmals von Ipatiew⁴⁾ erwähnt), erhitzen wir Acetophenon auf dieselbe Temperatur, 380–420°, mit Wasserstoff. Tatsächlich stieg hierbei die Ausbeute an dem Gemisch von Benzol, Toluol, Äthyl-benzol und *o*-Xylol auf 40%. Benzoesäure wurde in diesem Falle nicht gebildet.

Als primäre Produkte der pyrogenetischen Dissoziation des Acetophenons sind demnach Benzol und Toluol aufzufassen, während Äthyl-benzol erst durch nachträgliche Hydrierung des Acetophenons entsteht. Bezüglich des *o*-Xylols sei als Möglichkeit ausgesprochen, daß es infolge Zersetzung des Acetophenons entsteht, was schematisch durch die Gleichung: $2 \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_6 + 2 \text{CO}$ ausgedrückt werden kann, oder aber infolge Isomerisierung des Äthyl-benzols. Auf die Frage der Möglichkeit einer Isomerisierung der Alkyl-benzole unter unseren Versuchs-Bedingungen gedenken wir noch zurückzukommen.

Beim Erhitzen des Benzophenons konnte natürlich keine Dehydrations-Kondensation Platz greifen; dementsprechend zeigte ein Versuch, bei dem Benzophenon auf 430° erhitzt wurde, daß bei dieser Temperatur das Benzophenon noch intakt bleibt. Beim Erhitzen auf 500–550° trat bereits völliger Zerfall des Benzophenons ein, wobei hauptsächlich Kohle und Gase entstanden. An flüssigen Produkten bildeten sich etwa 12%. Unter diesen wurden Benzol und Diphenyl-methan nachgewiesen. Auch hier wurden weder Diphenyl noch *p*-Diphenyl-benzol gefunden.

Beim Erhitzen des Benzophenons im eisernen Rohr in Gegenwart von Tonerde mit Wasserstoff auf 400–430° wurde in sehr guter Ausbeute (80% d. Th.) Diphenyl-methan erhalten; nur 20% des Benzophenons dissoziierten hierbei unter Bildung von etwas Benzol und Harz.

Die Hydrierung des Benzophenons im eisernen Rohr unter Druck, in Gegenwart von Tonerde, als molekül-zersplitterndem, „dislozierendem“ Katalysator, welcher dadurch die Temperatur sowohl der Dissoziation als auch der Hydrierung senkt, kann demnach als gutes Verfahren zur präparativen Darstellung des Diphenyl-methans empfohlen werden. Die erhaltenen Resultate gestatten, folgende Schlußfolgerungen zu ziehen: Die oben angeführten, von Barbier und Roux stammenden Gleichungen der Bildung von Diphenyl und *p*-Diphenyl-benzol sind nicht genau. Diese Verbindungen waren bei den genannten Autoren ausschließlich aus Benzol unter der Einwirkung der von ihnen angewandten, sehr hohen Versuchs-Temperatur (ungefähr 1000°) entstanden und sind keine primären Zersetzungsprodukte der Ketone. Beim Erhitzen der Ketone im eisernen Rohr unter Druck erleiden sie neben der Dissoziation zum Teil auch eine Reduktion zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen. Beim Erhitzen der Ketone im eisernen Rohr mit Wasserstoff und in Gegenwart von Tonerde steigt die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen und erreicht, je nach der Widerstandsfähigkeit des Ketons variierend, beim Benzophenon fast theoretische Werte.

Das Erhitzen von Aceton auf 500–530° führte zu folgenden Resultaten: Eine große Menge von Grenzkohlenwasserstoffen (darunter Propan) spricht dafür, daß auch hier analoge Reaktionen, wie die bei Acetophenon und Benzophenon besprochenen, stattfinden. Das flüssige Kondensat bestand zu 40% aus einer wäßrigen Schicht, die nach Phenolen roch. Diese wurden mittels Natronlauge isoliert und destillierten zwischen 200° und 230°. Die Ausbeute

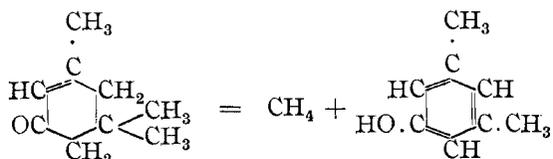
⁴⁾ B. 40, 1270 [1907]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 40, 489.

an Phenolen betrug 1–2% in Bezug auf das Ausgangs-Aceton, der Rest des flüssigen Kondensats stellte Kohlenwasserstoffe dar, die zwischen 70° und 340° siedeten, mit der Hauptfraktion 150–180°. Zwecks Aufklärung des Mechanismus der Phenol-Bildung aus Aceton erhitzen wir die Fraktionen 200–220° und 220–280° der Produkte der bei niedrigeren Temperaturen (350–400°) durchgeführten Dehydratations-Kondensation des Acetons unter gleichen Bedingungen auf 500–530°. Diese Fraktionen enthielten, wie wir schon früher mitgeteilt haben, neben verschiedenen Kohlenwasserstoffen auch ungesättigte cyclische Ketone: Isophoron und Xyliton. Auch hier zersetzte sich die Hälfte der Fraktionen unter Bildung von Kohle und von Gasen.

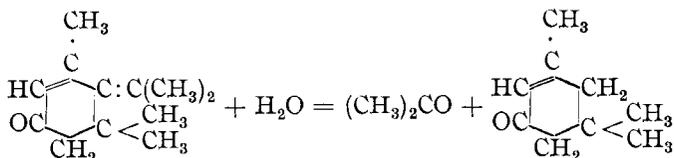
Die Ausbeute an Phenolen war in diesem Fall größer, sie erreichte bei der Fraktion 200–220°, die hauptsächlich Isophoron enthielt, 10–15%, und ein Versuch mit Isophoron, das nach Freund und Speyer⁵⁾ durch Einwirkung von Natrium-amid auf Aceton dargestellt wurde, ergab eine Phenol-Ausbeute von ungefähr 20%. Der in Natronlauge unlösliche Teil des flüssigen Kondensats destillierte zwischen 70° und 340° (hauptsächlich bei 150–180°), wobei in der letzten Fraktion Cumol, Pseudocumol und Mesitylen nachgewiesen wurden.

Die nähere Untersuchung der Phenol-Fraktion zeigte, daß sie fast ausschließlich aus 1.3.5-Xylenol mit einer geringen Menge von Verunreinigungen bestand.

Demnach kommt die Bildung von Phenol aus Isophoron dadurch zustande, daß sich die Keto-Form zur Enol-Form isomerisiert, die sich hiernach infolge von Methan-Abspaltung und Entstehung einer weiteren Doppelbindung im Ring fixiert:



Das Xyliton⁶⁾ (bei dem Versuch mit der Fraktion 220–280°) geht infolge Umkehrbarkeit der zur Bildung von ungesättigten Ketonen führenden Reaktionen der Dehydratisierungs-Kondensation des Acetons anfänglich in Isophoron über:



und dieses liefert dann das Xylenol.

Die Darstellung des 1.3.5-Xylenols unter den im Laboratorium üblichen Bedingungen⁷⁾ war bisher ziemlich langwierig und umständlich. Unser Verfahren gibt zweifellos bessere Ausbeuten bei geringerem Zeitaufwand.

⁵⁾ B. 35, 2322 [1902].

⁶⁾ Die Struktur des Xylitons steht nicht fest, wir bringen eine der möglichen Formeln.

⁷⁾ A. Thiel, B. 18, 359 [1885].

Unseres Wissens ist eine pyrogenetische Umwandlung eines Ketons der Polymethylen-Reihe in ein Phenol bisher nicht beschrieben worden; eine gewisse Analogie mit dieser Reaktion bieten nur auf verschiedenen Wegen verwirklichte Dehydrierungen von Ketonen. Derartige Umwandlungen sind, wie uns scheint, auch aus folgenden Erwägungen von bedeutendem Interesse: Die Untersuchung der Kohle durch Extraktion ihrer Bestandteile mittels flüssigen Schwefeldioxyds, Benzols usw., sowie durch Vakuum-Destillation, hat die Abwesenheit von Verbindungen der aromatischen Reihe, speziell von Phenolen⁸⁾, und die Anwesenheit von Alkoholen der Polymethylen-Reihe, von Estern und freien Säuren dargetan. Ferner hat die Untersuchung der bei niedriger Temperatur siedenden Anteile von Harzen u. a. das Vorhandensein von Aceton und anderen Ketonen gezeigt⁹⁾. Diese Tatsachen gestatten wohl die Annahme, daß die Phenole im Steinkohlen-Teer durch analoge pyrogenetische Umwandlungen verschiedener cyclischer Ketone entstanden sind. Diese Ketone können sowohl durch Dehydrierung der entsprechenden cyclischen Alkohole als auch aus den Säuren oder ihren Estern entstanden sein.

Faßt man die Ergebnisse über die Kondensation und die Zersetzung des Acetons in Gegenwart von Tonerde unter Druck zusammen, so lassen sich folgende Hauptrichtungen der hier stattfindenden Reaktionen erkennen: Bei 350–400⁰ entstehen Mesityloxyd, Isophoron, Xyliton und Mesitylen, d. h. es finden sowohl umkehrbare, wie auch nicht-umkehrbare (Bildung des Mesitylens) Reaktionen statt. Bei Steigerung der Temperatur auf 500–550⁰ verschieben sich die Reaktionen in der Richtung der nicht umkehrbaren, die von maximaler Wasser-Abscheidung begleitet sind, wobei die ungesättigten cyclischen Ketone (Isophoron und Xyliton) zum Teil durch Wasser-Abspaltung ein Gemisch von aromatischen Kohlenwasserstoffen, vorwiegend Mesitylen, zum Teil durch Methan-Abspaltung *symm.* 1.3.5-Xylenol liefern.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuche wurden im Hochdruck-Apparat von Ipatiew mit Präparaten der Firma Kahlbaum ausgeführt. Als Katalysator diente 1% Aluminiumhydroxyd.

Versuch Nr. 1: Acetophenon; Höchsttemperatur 270–300⁰. Erhitzungsdauer 12 Stdn. In dieser Zeit hatten sich geringe Mengen Wasserstoff und eine etwas verharzte Flüssigkeit gebildet. Letztere wurde mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum destilliert. Ungefähr die Hälfte des Acetophenons hatte nicht reagiert und wurde unverändert abdestilliert; Abwesenheit von Dypnon wurde festgestellt. Der Rückstand wurde aus Alkohol fraktioniert umkrystallisiert und in zwei individuelle Verbindungen getrennt: 1. in Alkohol leicht löslich, Schmp. 109⁰, und 2. schwer löslich, Schmp. 169⁰.

Substanz vom Schmp. 109 ⁰ .	C ₁₆ H ₁₂ O.	Ber. C 87.2, H 5.4.	Gef. C 87.47, H 5.68.
„ „ „ 169 ⁰ .	C ₂₄ H ₁₈ .	„ „ 94.1, „ 5.9.	„ „ 93.68, „ 5.97.

⁸⁾ A. Pictet, B. **44**, 2488 [1911] u. a. — W. Bone, Proceed. Roy. Soc. London, A. **96**, 119 [1920], A. **105**, 608 [1924]. — H. Tropsch, Brennstoff-Chemie **3**, 177 [1926] u. a.

⁹⁾ Schütz, B. **56**, 162 [1923].

Reaktionsprodukte sind in diesem Falle 3,4-Diphenyl-furan und 1,3,5-Triphenyl-benzol.

Versuch Nr. 2: Acetophenon. Höchsttemperatur 380—420°. Erhitzungsdauer 20 Stdn. Maximaldruck 75 Atm., nach Abkühlung ungefähr 20 Atm.

Gasanalyse: CO₂ 3,8 %, CO 64 %, C_nH_{2n} 1,2 %, C_nH_{2n+2} 2,5 %, H₂ 9,2 %.

Erhalten wurde eine stark verharzte, nach aromatischen Kohlenwasserstoffen riechende Flüssigkeit. Sie wurde mit Wasserdampf destilliert. Bei 180 g zur Reaktion verwendeten Acetophenons destillierten 28 g bei 80—200° über.

Durch Fraktionierung am Dephlegmator wurde die Flüssigkeit in folgende Fraktionen geteilt:

I. 80—125°: 9 g, II. 125—140°: 7 g, III. 140—150°: 9 g, IV. 150—200°: 3 g.

In der ersten Fraktion wurden Benzol nach Hofmann und Arnoldi¹⁰⁾ durch Darstellung der Nickelcyanür-Verbindung, und Toluol nach Entfernung des Benzols auf diesem Wege durch Darstellung des Dinitro-toluols (Schmp. 71°) nachgewiesen. Die Anwesenheit von Äthyl-benzol in der Fraktion 125—140° wurde nach dem Gustavsonschen, für Gemische aus Äthyl-benzol und Xylole von Friedel und Crafts¹¹⁾ ausgearbeitetem Verfahren, d. h. durch Darstellung des Bromids (Schmp. 141,5° nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther), sowie durch Oxydation mittels verd. Salpetersäure zu Benzoessäure nachgewiesen. Die Fraktion 140—150°, die, wie die Analyse zeigte, der Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs C₈H₁₀ entsprach, gab beim Nitrieren nur ein flüssiges Produkt, und bei längerer Oxydation mit verd. Salpetersäure nach Piccard¹²⁾ ein Gemisch von Benzoessäure und *o*-Phthalsäure; nach Entziehung der Benzoessäure durch Chloroform, wurde die *o*-Phthalsäure durch Fluorescein-Bildung identifiziert. Die dritte Fraktion enthält mithin ein Gemisch von Äthyl-benzol und *o*-Xylol. Die vierte Fraktion endlich enthielt Spuren nicht in Reaktion getretenen Acetophenons. Aus dem bei diesem Versuche in größerer Menge entstandenen Harz konnten wir nur eine geringe Menge Benzoessäure isolieren.

Versuch Nr. 3: 70 g Acetophenon, 50 Atm. Wasserstoff-Druck, Erhitzungsdauer 18 Stdn., Höchsttemperatur 380—420°, Maximaldruck 125 Atm. Weniger Verharzung als im vorangehenden Versuch. Mit Wasserdampf abdestilliert 26 g aromatische Kohlenwasserstoffe, die wiederum zwischen 80° und 200° übergangen. Die Untersuchung zeigte auch hier die Anwesenheit von Benzol, Toluol, Äthyl-benzol und *o*-Xylol, bei größerer Ausbeute an Äthyl-benzol (ungefähr 20 %) als im Versuch Nr. 2.

Versuch Nr. 4: 150 g Benzophenon, Erhitzungsdauer 24 Stdn. Höchsttemperatur 500—550°, Maximaldruck 50 Atm., Restdruck nach dem Abkühlen 12 Atm.

Gasanalyse: CO₂ 37,3 %, CO 2,7 %, H₂ 33,3 %, C_nH_{2n+2} 26,7 %.

Erhalten wurden ungefähr 20 g einer nach Apfelsinen riechenden Flüssigkeit, der Rest war Kohle. Würde der Hauptreaktionsverlauf der Zersetzung des Benzophenons der Gleichung $(C_6H_5)_2CO = 5 H_2 + 12 C + CO$ entsprechen, so müßte dies theoretisch die Gasanalysen-Werte CO 16,6 %, H₂ 83,4 % ergeben. Die von uns bei der Gasanalyse gefundenen Werte scheinen

¹⁰⁾ B. **39**, 339 [1906].

¹¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **101**, 1218.

¹²⁾ B. **12**, 579 [1879].

dafür zu sprechen, daß hier noch eine Zersetzung und Hydrierung des Kohlenoxyds nach den Gleichungen $2 \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$; $\text{CO} + 3 \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, und noch andere Prozesse stattfinden.

Die Flüssigkeit ging bei der Destillation zwischen 80° und 350° , vorwiegend bei 80 – 90° und bei 250 – 270° , über. In der ersten Fraktion wurde nach Hofmann und Arnoldi Benzol nachgewiesen; aus der zweiten wurde zur Analyse ein bei 260 – 263° siedender Anteil herausfraktioniert.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}$. Ber. C 92.8, H 7.2. Gef. C 92.6, H 7.29.

Demnach sind die Produkte der pyrogenetischen Zersetzung von Benzophenon: Benzol und Diphenyl-methan.

Versuch Nr. 5: 60 g Benzophenon, Erhitzungsdauer 18 Stdn., Höchsttemperatur 380 – 420° . Unverändertes Keton wiedererhalten. Das gleiche Resultat wurde bei 8-stdg. Erhitzen auf 440 – 470° erhalten.

Versuch Nr. 6: 70 g Benzophenon, 60 Atm. Wasserstoff-Druck, Erhitzungsdauer 20 Stdn., Höchsttemperatur 400 – 430° . Maximaldruck 125 Atm.; Restdruck nach dem Abkühlen 35 Atm., erhalten 60 g einer braunen, nach Diphenyl-methan riechenden Flüssigkeit. Durch Destillation wurden 2 g Benzol und 52 g reinen, zu einer weißen Krystallmasse erstarrten Diphenyl-methans erhalten.

Versuch Nr. 7: 400 ccm Aceton, Höchsttemperatur 500 – 550° , Erhitzungsdauer 24 Stdn. Die in großer Menge entstandenen Gase wurden analysiert:

CO_2 11.25 %, CO 7.5 %, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 63.5 %, H_2 17.5 %.

An Flüssigkeit wurden 200 ccm erhalten, die zu 40 % aus einer wäßrigen Schicht bestanden. Die Hälfte des Acetons hatte sich somit unter Verkohlung und Vergasung zersetzt. Das Kondensat wurde mit Wasser gewaschen, wobei sein Volumen auf 100 ccm sank, dann mit Natronlauge und mit Schwefelsäure behandelt. Die Phenole (5 ccm) wurden mit Na_2SO_4 getrocknet, dann destilliert; sie siedeten bei 200 – 230° , blieben bei Zimmer-Temperatur flüssig und gaben mit dem Millonschen Reagens eine fleischrote und mit FeCl_3 eine grünblaue Färbung. Der in Natronlauge unlösliche Teil des Kondensats ging bei der Destillation zwischen 70° und 340° , hauptsächlich bei 150 – 180° , über.

Versuch Nr. 8: 33 g der bei 200 – 220° siedenden Produkte der Kondensation des Acetons bei 350 – 400° , Höchsttemperatur 500 – 550° , Erhitzungsdauer 24 Stdn. Die nach Versuchsschluß ausgeführte Gasanalyse gab folgende Resultate:

CO_2 6.6 %, CO 9.3 %, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 63.3 %, H_2 15.5 %.

Ausbeute an Phenolen: 4 g. Der in Natronlauge unlösliche Teil des Kondensats siedete auch hier zwischen 70° und 340° , die Hauptfraktion bei 150 – 180° .

Versuch Nr. 9: 120 g der bei 220 – 280° siedenden Produkte der Kondensation des Acetons bei 350 – 400° , Höchsttemperatur 500 – 550° , Erhitzungsdauer 14 Stdn. Erhalten 60 g Flüssigkeit, 6 g Phenole isoliert. Der in Natronlauge nicht lösliche Teil der Reaktionsprodukte siedete zwischen 70° und 340° , hauptsächlich bei 150 – 180° .

Versuch Nr. 10: 95 g nach Freund dargestelltes Isophoron (Fraktion 90 – 115° bei 16 mm). Versuchs-Temperatur 500 – 550° , Erhitzungsdauer 4 Stdn. 14 g bei 200 – 230° siedende Phenole erhalten.

Die Phenol-Fractionen der Versuche Nr. 7—10 wurden, da sie offensichtlich identisch waren, vereinigt und die so erhaltenen 20 g mit Hilfe eines Dephlegmators destilliert:

I. Fraktion, 200—210⁰: 6 g. — II. Fraktion, 210—225⁰: 12 g.

Eine Farbenreaktion mit FeCl₃ gibt nur die erste Fraktion; beim Nitrieren dieser Fraktion nach Raschig wurden nur Spuren Nitroderivat erhalten; beim Bromieren gaben beide Fraktionen in guter Ausbeute ein Bromderivat vom Schmp. 162⁰. Die Analyse beider Fraktionen lieferte annähernd dem Xylenol entsprechende Werte:

Fraktion 200—210⁰. C₇H₈O. Ber. C 77.7, H 7.4. Gef. C 77.9, H 8.12.

„ 210—225⁰. C₈H₁₀O. „ „ 78.6, „ 8.2. „ „ 78.2, „ 8.24.

Bromderivat vom Schmp. 162⁰: 0.1950 g Subst.: 0.3040 g AgBr.

C₈H₇OBr₃. Ber. Br 66.85. Gef. Br (nach Carius) 66.35.

Diese Werte deuten zweifellos auf die Anwesenheit von 1,3,5-Xylenol hin, das auch tatsächlich in Form von langen Nadeln mit dem Schmp. 62—64⁰ nach Schütz, Buschmann und Wissebach¹³⁾ in sehr guter Ausbeute isoliert wurde.

Die bei der pyrogenetischen Zersetzung erhaltenen Kohlenwasserstoffe ließen sich nicht durch Fraktionierung trennen; untersucht wurde die Hauptfraktion 150—180⁰. Die bei der Untersuchung dieser Fraktion (aus Versuch Nr. 9) gefundenen Werte waren:

$d_0^{25} = 0.8552$; $n_D^{17} = 1.4942$. — C₉H₁₂. Ber. C 89.92, H 10.08. Gef. C 89.78, H 10.37.

Das nach Fittig¹⁴⁾ dargestellte Trinitro-Derivat dieser Fraktion schmolz in weiten Grenzen zwischen 169⁰ und 227⁰, das Bromderivat schmolz bei 222—224⁰.

0.3172 g Subst.: 0.5016 g AgBr. — C₉H₉Br₃. Ber. Br 67.22. Gef. Br (nach Carius) 67.27.

Die gleichen Resultate wurden erhalten bei der Untersuchung dieser Fraktion aus dem Versuch Nr. 8. Demnach entsteht bei der Einwirkung hoher Temperatur in Gegenwart von Tonerde auf Isophoron und Xyliton unter Druck hauptsächlich ein Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung C₉H₁₂, das vorwiegend aus Mesitylen besteht.

Es ist interessant, daß bei der Destillation des Isophorons mit P₂O₅ die entsprechende Kohlenwasserstoff-Fraktion, wie Kerp¹⁵⁾ gezeigt hat, nur Cumol und Pseudocumol enthält, da die Schmelztemperatur des Nitroderivates bei 137—157⁰, die des Bromderivates bei 228—231⁰ liegt¹⁶⁾.

349. W. Ipatiew und N. Orlow: Pyrogenetische Dissoziation einiger aromatischer Verbindungen unter Wasserstoff-Druck und bei kombinierter Einwirkung von Katalysatoren.

[Aus d. Institut für angew. Chemie in Leningrad.]

(Eingegangen am 15. Juni 1927.)

Der Einfluß hoher Temperaturen auf die Zersetzung verschiedener organischer Verbindungen ist seit langem von zahlreichen Forschern studiert worden. Es mag genügen, hier auf die Arbeiten von Berthelot, Barbier,

¹³⁾ B. 56, 1967 [1923]. ¹⁴⁾ A. 149, 328. ¹⁵⁾ A. 290, 123.

¹⁶⁾ Trinitro-cumol: Schmp. 100⁰; Trinitro-pseudocumol: Schmp. 185⁰; Trinitro-mesitylen: Schmp. 230—235⁰; Tribrom-mesitylen: Schmp. 224⁰; Tribrom-pseudocumol: Schmp. 225—233⁰.