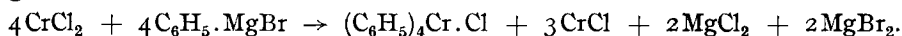


CrCl_2 je nach den äußeren Umständen (Durchmischung, Versuchsdauer) mehr oder weniger vollständig etwa nach folgender Gleichung weiter umgesetzt werden:



Auf die Unvollständigkeit dieser Reaktion deutet die stets beobachtete saure H_2 -Entwicklung hin, der zufolge ja noch Chromosalz zugegen sein muß.

Im übrigen wird jetzt auch verständlich, weshalb bei Verwendung von CrCl_3 weit mehr Phenyl-chromverbindungen als aus CrCl_2 erhalten wurden: Dort erfolgt deren Bildung sowohl beim Übergang in das CrCl_2 wie auch bei dessen weiterer Umsetzung zum CrCl , hier besteht als einzige nur die letztere Bildungsmöglichkeit.

Versuche, auch auf anderen Wegen — insbesondere durch Isolierung entsprechender Verbindungen — die Existenzmöglichkeit des 1-wertigen Chroms und seine besonderen Reduktionswirkungen darzutun, sind im Gange.

132. W. N. Ipatiew und A. D. Petrow: Über die katalytische Kondensation des Acetons bei hohen Temperaturen und Drucken (II. Mitteilung).

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

(Eingegangen am 5. Februar 1927.)

In der vorausgegangenen Mitteilung¹⁾ haben wir auf die Fähigkeit des Acetons hingewiesen, bei hohen Temperaturen und Drucken in Gegenwart verschiedener Katalysatoren (CaO , Al_2O_3 , Zn und ZnCl_2) sich rasch (innerhalb einiger Stunden) zu kondensieren, und unter den Kondensationsprodukten das Vorhandensein von Mesitylen und verschiedenen siedenden Kohlenwasserstoffen der Terpen-Reihe, sowie das Fehlen des Phorons, festgestellt.

In der vorliegenden Arbeit haben wir unsere Versuche in größerem Maßstabe, bei konstanter Temperatur und Erhitzungsdauer unter Anwendung von Aluminiumhydroxyd als Katalysator wiederholt. Hierbei wurden außer den obengenannten Produkten noch Mesityloxyd und Isophoron isoliert und identifiziert. Isoliert wurden des weiteren Xyliton und ein Sesquiterpen, das nach seinen Eigenschaften dem von E. Knoevenagel und H. Beer²⁾ als Nebenprodukt bei der fabrikmäßigen Herstellung des Phorons erwähnten Sesquiterpen nahesteht.

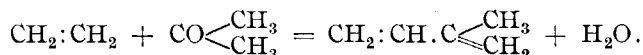
Es entstehen also beim Leiten von Aceton über Al_2O_3 bei 350° unter gewöhnlichem Druck Mesityloxyd und festes Phoron³⁾, d. h. aliphatische Verbindungen, analog der Kondensation des Acetons bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einfluß von HCl ⁴⁾. Dagegen entstehen beim Erhitzen des Acetons mit Tonerde auf dieselbe Temperatur unter Druck: Mesityloxyd, Mesitylen, Isophoron und Xyliton, d. h. hauptsächlich (mit Ausnahme von Mesityloxyd) cyclische Verbindungen, analog der Kondensation des Acetons

¹⁾ B. 59, 2035 [1926]. ²⁾ B. 39, 3457 [1906].

³⁾ Senderens, Bull. Soc. chim. France [4] 3, 824.

⁴⁾ Kasanzew, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 7, 173; Claisen, A. 180, 4.

bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einfluß von CaO^6). Was die Kohlenwasserstoffe der Terpen-Reihe betrifft, so ist die Erklärung ihres Entstehens unter unseren Bedingungen wahrscheinlich in der Kondensation des immer unter den Kondensationsprodukten vorhandenen Äthylens mit Aceton zu suchen. Für die Möglichkeit einer solchen Kondensation spricht das Englische Patent Nr. 29566 vom 17. XII. 1909 von Mathews und Stange⁶), nach welchem Äthylen und Aceton sich unter Isopren-Bildung kondensieren:



Unter unseren Bedingungen muß das Isopren natürlich eine Polymerisation zu Terpenen und Diterpenen erleiden.

Zum Schluß haben wir vorläufige Orientierungsversuche über die Kondensation des Acetons mit Methylalkohol in Gegenwart von Al_2O_3 unter Druck angestellt.

Das Kondensat besteht aus flüssigen, beim Stehen dunkel werdenden, sauerstoff-haltigen Produkten, die in Farbe und Geruch verschieden sind von den Produkten der Kondensation des Acetons für sich und keine Semicarbazone bilden. Das Hexamethyl-benzol, das nach Reckleben und Scheiber⁷) bei der Kondensation des Acetons mit Methylalkohol in Gegenwart von Al_2O_3 unter gewöhnlichem Druck entsteht, fehlt in unserem Kondensat.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuche wurden in einem Hochdruck-Apparat von 1 l Inhalt ausgeführt. Zu jedem Versuch wurden 400 ccm Aceton und 10 g Al_2O_3 verwendet. Die Versuchs-Temperaturen waren 350–400°, die Dauer des Erhitzens 10–12 Std., der Maximaldruck ungefähr 100 Atm., der Restdruck nach dem Erkalten des Apparates ungefähr 5 Atm. Die Durchschnittswerte der Gasanalysen waren:

CO_2 11 %, C_nH_{2n} 10 %, CO 21 %, CH_4 36.6 %.

Aus 400 ccm Aceton wurden ungefähr 340 ccm einer bräunlichen Flüssigkeit erhalten; aus dieser konnten 220 ccm nicht in Reaktion getretenes Aceton abdestilliert werden, das Kondensat betrug 120 ccm. Das abdestillierte Aceton wurde einer erneuten Kondensation unterworfen, so daß schließlich nach einer Reihe aufeinander folgender Versuche das gesamte Aceton kondensiert wurde. Im ganzen wurden mehr als 2 l Kondensat angesammelt. Eine vorläufige Fraktionierung nach dem Waschen mit Wasser zeigte, daß die Hauptfraktion des Kondensats, wie in der vorhergegangenen Mitteilung erwähnt wurde, vom Mesitylen (ca. 30 %) gebildet wird, dann folgen Mesityloxyd, Isophoron u. a. Das Kondensat wurde einer vielfachen Fraktionierung unterworfen, erst unter gewöhnlichem Druck, dann für die höheren Fraktionen im Vakuum.

Zur Untersuchung gelangten folgende Fraktionen:

I. 129–131° (bei 760 mm); II. 87–89° (bei 11 mm); III. 126–128° (bei 11 mm).

I. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$. Ber. C 73.4, H 10.1. Gef. C 73.1, 73.2, H 10.4, 10.7.

II. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 78.26, H 10.14. Gef. C 78.5, 78.6, H 10.4, 10.46.

III. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$. Ber. C 80.9, H 10.1. Gef. C 82.01, 82.1, H 10.03, 10.2.

⁶) Bredt, A. 299, 166.

⁶) Gunmi-Ztg. 1911, 1515.

⁷) B. 46, 2363 [1913].

Aus allen Fraktionen wurden durch mehrtägiges Schütteln ihrer alkoholischen Lösungen mit Semicarbazid, nachfolgendes Verdünnen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol die Semicarbazone dargestellt. Das Semicarbazon der I. Fraktion (Sdp.₇₆₀ 129–131°) schmolz bei 156°; diese Fraktion besteht also aus Mesityloxyd. Das Semicarbazon der II. Fraktion (Sdp.₁₁ 87–89°), deren Siede-Temperatur dem Isophoron entspricht, schmolz bei 158°. Die III. Fraktion (Sdp.₁₁ 126–128°) lieferte beim Schütteln mit Semicarbazid nur teilweise ein Semicarbazon und hinterließ als Rest ein Öl. Da die Analysenwerte dafür zu sprechen scheinen, daß in dieser Fraktion wahrscheinlich Isoxyliton und daneben ein Kohlenwasserstoff enthalten war, so wurden die unter 11 mm Druck zwischen 120° und 135° siedenden Anteile des Kondensats im Vakuum über metallischem Natrium destilliert; hierbei wurde eine unter 10 mm Druck bei 122–127°, unter gewöhnlichem Druck bei 250–260° siedende Fraktion, $n_D^{17} = 1.527$, isoliert, deren Geruch an den des Caryophyllens erinnerte.

C₁₅H₂₄. Ber. C 88.2, H 11.8, M.-G. 204. Gef. C 87.65, H 11.54, M.-G. 194.

Für das unter 10 mm Druck bei 127–128° siedende Sesquiterpen von Knoevenagel liegen folgende Angaben vor: C 87.62, H 11.96; $n_D^{18} = 1.533$, M.-G. 192.

Die Fraktion vom Sdp.₁₀ 122–127° liefert beim Nitrieren einen gelben, amorphen, in Alkalien mit roter Farbe löslichen Körper. Dieser wird durch Säuren aus der Lösung wieder als gelbe Masse abgeschieden; beim Erhitzen verpufft er, ohne zu schmelzen. Beim Nitrieren ist ein Moschus-Geruch zu verspüren.

Die Untersuchung der Kondensation des Acetons mit Alkoholen wird fortgesetzt.

133. Hans Gaffron: Sauerstoff-Übertragung durch Chlorophyll und das photochemische Äquivalent-Gesetz.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 20. Januar 1927.)

Löst man Chlorophyll in Aceton und belichtet, so wird Sauerstoff aufgenommen, wobei das Chlorophyll allmählich unter Oxydation zerstört wird. Durch Zusatz geeigneter Substanzen — welche die wirksame Strahlung nicht absorbieren — kann man die Sauerstoff-Aufnahme erheblich verstärken, die oxydative Zerstörung des Chlorophylls verhindern. Solche Substanzen nennen wir Acceptor. Da der Acceptor oxydiert wird, während der Farbstoff, der das Licht absorbiert, in der Bilanz unverändert bleibt, so kann man von einer photochemischen Sauerstoff-Übertragung sprechen, ein Ausdruck, der nur die Bilanz, nicht den Mechanismus des Vorgangs charakterisieren soll. Ich habe auf Anregung und unter Hilfe von Hrn. Otto Warburg gemessen, wieviel Sauerstoff bei derartigen Reaktionen pro Calorie absorbierter Strahlung übertragen wird.

1. Methodik.

Die Strahlungs-Energie wurde bolometrisch, die aufgenommene Sauerstoff-Menge manometrisch gemessen¹⁾. Immer waren die Chlorophyll-Lösungen so konzentriert, daß die gesamte, in den Versuchs-Trog eingestrahelte Energie absorbiert wurde. Die

¹⁾ vergl. O. Warburg und E. Negelein, Ztschr. physikal. Chem. **106**, 198 [1923].