

kürlich und in titrimetrisch kontrollierbarer Weise Halogen an eine, zwei und drei Doppelbindungen anzulagern: in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes Brom sättigt bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht drei, im Dunkeln zwei Doppelbindungen ab, bei Gegenwart von Natriumbromid und Jod greift Brom in Methylalkohol nur eine Doppelbindung an.

#### 54. W. N. Ipatiew und A. D. Petrow: Über pyrogenetische Zersetzung von Holzteer in Gegenwart von Wasserstoff und unter Druck.

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

(Eingegangen am 5. Mai 1928.)

Unsere früheren Untersuchungen über den in Gegenwart von Katalysatoren ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) stattfindenden pyrogenetischen Zerfall einer Reihe individueller, zu verschiedenen Klassen gehöriger Verbindungen, die auch Bestandteile des Holzteers sind, berechtigen uns zur Annahme, daß dieser beim Erhitzen mit Wasserstoff unter Druck, schon bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur von  $440-480^\circ$ , teils durch Cracking, das unter Einfluß von Katalysatoren bereits bei niedriger Temperatur stattfindet, teils durch Reduktion ungesättigter und sauerstoff-haltiger Verbindungen zur Bildung bedeutender Mengen aromatischer und Benzinkohlenwasserstoffe führen muß. Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand nun darin, den Einfluß der genannten Bedingungen in dieser Hinsicht zu untersuchen, sowie die Vorteile bezüglich der Bildung der wertvolleren, niedrig siedenden Produkte beim Erhitzen des Holzteers mit Wasserstoff einerseits und bei seiner Destillation mit Phosphorsäure nach Melamid und Grötzinger<sup>1)</sup> andererseits zu vergleichen.

Nach den Angaben von Bunbury-Elsner und Bugge<sup>2)</sup> enthält der Holzteer hauptsächlich: 1. Alkohole (z. B. Isoamyl- und Isobutylalkohol), 2. Ketone der Aceton-Reihe und cyclische (gesättigte und ungesättigte) Ketone, 3. verschiedenartige Phenole, sowie deren Mono- und Polyäther, 4. Säuren (Palmitinsäure, Abietinsäure u. a.). Die Wirkung des Erhitzens unter Druck, in Gegenwart von Tonerde, auf Temperaturen bis  $440-480^\circ$  auf Alkohole wurde von W. Ipatiew<sup>3)</sup> schon vor langer Zeit aufgeklärt. Unter diesen Bedingungen werden die Alkohole dehydratisiert, wobei Äthylenkohlenwasserstoffe entstehen, die sich dann unter Bildung gesättigter (Hexan, Heptan), ungesättigter (Amylene und Hexylene) und Polymethylenkohlenwasserstoffe kondensieren. Die Gegenwart von Wasserstoff muß außerdem wenigstens teilweise zur Bildung von Kohlenwasserstoffen der Paraffin-Reihe führen. Der Einfluß der genannten Bedingungen auf ver-

<sup>1)</sup> Deutsch. Reichs-Pat. 264811 vom 22. 8. 1912 und 365013 vom 22. 6. 1919. Melamid und Rosenthal, Ztschr. angew. Chem. **36**, 333 [1923].

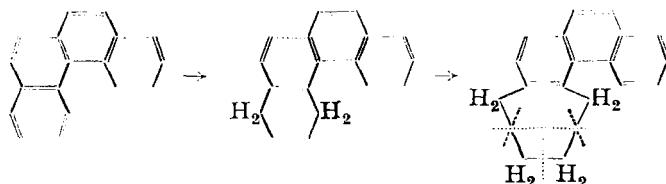
<sup>2)</sup> Bunbury-Elsner, Die trockne Destillation des Holzes. — G. Bugge, Industrie der Holzdestillations-Produkte [1927], S. 162.

<sup>3)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **36**, 813 [1904], **38**, 63 [1906], **43**, 1420 [1911] u. a.

schiedene Ketone wurde vor kurzem von W. Ipatiew und A. Petrow<sup>4)</sup> beschrieben. Es wurde gezeigt, daß Ketone mit offener Kette zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduziert werden, nach dem Schema: R.CO.R' → R.CH<sub>2</sub>.R', wobei die Ausbeuten durch die relative Beständigkeit der Ketone bedingt sind. Offenbar müssen auch cyclische Ketone in Gegenwart von Wasserstoff entsprechende Produkte liefern. Das wurde tatsächlich in der vorliegenden Untersuchung am Cyclohexanon bestätigt, welches in guter Ausbeute Cyclohexan ergab. Ungesättigte cyclische Ketone liefern, wie sich erwiesen hat, in Gegenwart von Wasserstoff neben Kohlenwasserstoffen auch noch Phenole. Kurzes Erhitzen solcher Ketone mit Wasserstoff, verglichen mit dem Erhitzen derselben ohne Wasserstoff, erhöht nur die Gesamtausbeute an flüssigen Produkten. Längeres Erhitzen mit Wasserstoff dagegen führt zur Verminderung der Ausbeute an Phenolen, da diese reduziert werden. Die Reduktion der Phenole unter diesen Bedingungen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde vor kurzem von W. Ipatiew und N. Orlow<sup>5)</sup>, dann von Kling und Florentin<sup>6)</sup> erwähnt.

Diese Reduktion der Phenole, sowohl der ein- wie der zweiwertigen, und auch, wie der Versuch zeigte, ihrer Äther durch Erhitzen unter Wasserstoff-Druck, bildet einen wesentlichen Unterschied und bietet zugleich erhebliche Vorteile gegenüber der Behandlung des Holzteers durch Destillation mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nach Melamid, bei der die einwertigen Phenole unverändert bleiben und die zweiwertigen völlig zersetzt werden. Was nun die Säuren betrifft, so werden sie, wie unser Versuch zeigte, beim Erhitzen unter den genannten Bedingungen, d. h. in Gegenwart von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 440—460° unter Wasserstoff-Druck, leicht zersetzt, wobei hauptsächlich sehr niedrig siedende und in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fast gar nicht lösliche Kohlenwasserstoffe entstehen. In den hochsiedenden Fraktionen des Holzteers endlich, und vorwiegend im Holzteer-Pech, können, wie Benson<sup>7)</sup> gezeigt hat, Zerfallsprodukte der Abietinsäure zugegen sein, nämlich Kohlenwasserstoffe der Phenanthren-Reihe: Reten, Chrysene und Picene.

Daß Phenanthrene unter den erwähnten Bedingungen in Naphthalin, Alkyl-naphthaline und Benzol-Kohlenwasserstoffe zerfällt, wurde vor kurzem von N. Orlow<sup>8)</sup> nachgewiesen. Offenbar müssen die Homologen des Phenanthrens einen ähnlichen Zerfall erleiden. Die hierbei sich entwickelnden Reaktionen können z. B. für das Chrysene durch folgendes Schema ausgedrückt werden:



Der hydrierte Ring zerfällt dann nach einer oder mehreren Richtungen, unter Bildung von Alkyl-phenanthrenen und Spuren Phenanthren.

<sup>4)</sup> B. 60, 1956 [1927].

<sup>5)</sup> B. 60, 1963 [1927].

<sup>6)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 41, 1341 [1927].

<sup>7)</sup> Journ. ind. eng. Chem. 9, 141 [1917].

<sup>8)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 59, 895 [1927].

Tatsächlich ist es gelungen, in den Produkten der Holzteer-Pyrolyse sowohl Naphthalin, als auch Alkyl-naphthaline zu identifizieren. Es sei hier nebenbei bemerkt, daß das Naphthalin bei Abwesenheit von Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck im Holzteer erst bei wesentlich höherer Temperatur (bei heller Rotglut) entsteht, wie dies bereits von Atterberg<sup>9)</sup> nachgewiesen wurde. Neben dem Naphthalin und den Alkyl-naphthalinen sind zweifellos auch hydrierte Naphthaline im Produkt enthalten. Die Produkte der Pyrolyse haben den dem Holzteer eigentümlichen, unangenehmen Geruch nicht mehr; die hochsiedenden Fraktionen lösen sich zwar zum Teil in  $H_2SO_4$ , werden aber beim Stehen nicht dunkel; sie können als Schmieröle und auch für andere Zwecke Verwendung finden.

Außer dem Holzteeröl von Kahlbaum (den Phenolen, sowie den neutralen Bestandteilen) und dem an Pech reicherem Holzteer des Trustes „Wsekoljes“ unterwarfen wir noch einige individuelle Substanzen der pyrogenetischen Dissoziation unter Wasserstoff-Druck. Alle Versuche wurden in einem 800 ccm fassenden Hochdruck-Apparat ausgeführt. Für jeden Einzelversuch wurden 40—80 g Substanz verwendet. Der Anfangsdruck des Wasserstoffs betrug 50—70 Atm. Als Katalysator wurde ein Gemisch von Tonerde und Eisenoxyd angewandt; bei einigen Versuchen wurde ohne Katalysatoren gearbeitet.

### Beschreibung der Versuche.

#### Cyclohexanon.

Bei 24-stdg. Erhitzen von Cyclohexanon auf 420—440° in Gegenwart von  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$  unter Wasserstoff-Druck entstand in guter Ausbeute Cyclohexan neben einer geringen Menge von Kondensationsprodukten.

#### Homo-isophoron.

Unlängst<sup>10)</sup> haben wir am Beispiel des Isophorons und seiner Homologen nachgewiesen, daß ungesättigte cyclische Ketone beim Erhitzen unter Druck dissoziieren und hierbei teils Kohlenwasserstoffe, teils die entsprechenden Phenole, z. B. *symm.* 1.3.5-Xylenol, entstehen. Im letztgenannten Sinne verläuft die Reaktion zu 20%. Auch bei 2-stdg. Erhitzen des Homo-isophorons auf 460—480° unter Wasserstoff-Druck entstehen Phenole; die Ausbeute an diesen ist, entsprechend der auch sonst höheren Ausbeute an flüssigen Produkten der Pyrolyse, höher und erreicht 40% der theoretischen Menge. Dieser Umstand zeigt deutlich, daß die Geschwindigkeit der pyrogenetischen Dissoziation der ungesättigten cyclischen Ketone größer ist, als die ihrer Hydrierung. Bei längerer Dauer des Erhitzens mit Wasserstoff ging der (in Alkalien lösliche) Anteil der Phenole zurück, während der Kohlenwasserstoff-Anteil der Reaktionsprodukte zunahm, offenbar auf Kosten der Reduktion der entstandenen Phenole.

#### Brenzcatechin-diäthyläther.

Bereits vor mehreren Jahren wurde von Ipatiew und Lugowoi<sup>11)</sup> nachgewiesen, daß beim Erhitzen von Guajacol mit Wasserstoff auf 300°

<sup>9)</sup> B. **11**, 1222 [1878].

<sup>10)</sup> B. **60**, 1959, 2545 [1927].

<sup>11)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 470 [1914].

in Gegenwart von Tonerde Brenzcatechin erhalten wird. Der jetzt gemachte Versuch mit Brenzcatechin-diäthyläther zeigte, daß dieser bei 4-stdg. Erhitzen auf 430° unter Wasserstoff-Druck in einer Ausbeute von 50 % seines Gewichtes flüssige Pyrolyse-Produkte, vorwiegend Benzol und Phenol, liefert. Die Wirkung der genannten Bedingungen auf den Diäther des Brenzcatechins ist also die gleiche wie die auf das freie zweiwertige Phenol, dessen Erhitzen mit Wasserstoff vor kurzem von Ipatiew und Orlow<sup>12)</sup> beschrieben wurde.

#### Palmitinsäure.

45 g Palmitinsäure, 3 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 70 Atm. Wasserstoff-Druck. Erhitzen auf 460°, Dauer: 8 Stdn. Nach dem Erkalten 50 Atm. Druck. Erhalten 15 g einer beweglichen, schwach gelblichen, nach Benzin riechenden Flüssigkeit. Diese destillierte vorwiegend zwischen 40° und 150°;  $d_{25}^{25} = 0.7165$ ;  $n_b^{18} = 1.3995$ .

#### „Holzteeröl“ von Kahlbaum.

Die Zersetzung dieses Produktes wurde etwas ausführlicher untersucht. Die Bedingungen waren analog denen der früheren Versuche. Das Ausgangsmaterial destillierte vorwiegend zwischen 150° und 270°, als Rückstand verblieb eine beträchtliche Menge (17 %) Pech. Die Fraktion 150—240° wurde 2-mal mit Natronlauge behandelt; dann wurden die Phenolate zwecks besserer Trennung von den neutralen Anteilen mehrmals mit Benzin ausgeschüttelt. Nach dieser Behandlung wurden erhalten: 1. Phenole, die zwischen 200° und 235° siedeten ( $d_{25}^{25} = 1.038$ ; C 73.94, H 8.03) und 2. neutrale Öle, die in zwei Fraktionen geteilt wurden: 150—200° und 200—240°.

I.	Fraktion 150—200°:	$d_{25}^{25}$	0.9521	C	76.49	H	8.57
II.	.. 200—240°:	$d_{25}^{25}$	0.9826	..	77.54	..	8.22

Alle Fraktionen wurden getrennt auf ihr Verhalten bei der pyrogene Dissoziation in Gegenwart von Wasserstoff untersucht.

Die Phenol-Fraktion 200—235° wurde beim Erhitzen mit Wasserstoff in Gegenwart von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf 450° teils zu Kohlenwasserstoffen reduziert, teils unter Bildung von Kohle und Gasen zersetzt, wobei die Ausbeute an flüssigen Produkten 60—80 % des zur Reaktion verwendeten Phenol-Gewichtes betrug. Es wurde hierbei beobachtet, daß ein Überschuß von Wasserstoff die Bildung von flüssigen Produkten der Pyrolyse begünstigt. Bei allen Versuchen sank der Wasserstoff-Druck nach dem Erkalten. Die Reaktionsgase enthielten, wie die Analyse zeigte, stets außer Wasserstoff noch Kohlenwasserstoffe C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen in den flüssigen Produkten der Pyrolyse hängt, wie aus der Tabelle I zu ersehen ist, sowohl von der Temperatur, als auch von der Dauer des Erhitzens ab.

Tabelle I.

Nr. des Versuches	Maximal-Temperatur	Anfangs-Druck	Maximal-Druck	Ausbeute an Kohlenwasserstoffen	Dauer des Erhitzens
1	445°	70 Atm.	190 Atm.	25 %	3 Stdn.
2	400°	70 ..	170 ..	40 %	24 ..
3 und 4	450°	70 ..	200 ..	50 %	12—18 ..

<sup>12)</sup> B. 60, 1963 [1927].

Das Reaktionsprodukt (aus mehreren Versuchen) wurde nach Behandlung mit Alkali in einen Phenol- und einen neutralen Anteil getrennt. Der Phenol-Anteil (C 77.45, H 7.71) destillierte vorwiegend zwischen 192° und 220°, hinterließ einen geringen Rückstand, hatte die Dichte  $d_{25}^{25}$  = 1.025 und stellte anscheinend ein Gemisch von Kresolen und Xylenolen dar.

Das neutrale Öl (46 g) wurde fraktioniert:

I. Fraktion	50—200°	32 g
II. ..	200—330°	11 g
Rückstand .....		3 g

Der Gehalt an ungesättigten, in Schwefelsäure (spez. Gew. 1.84) löslichen Verbindungen betrug in der I. Fraktion 5—8%, in der II. Fraktion 15—18%.

Nach Behandlung mit Schwefelsäure ergab eine Fraktionierung mit Dephlegmator und eine Untersuchung der I. Fraktion folgende Resultate:

Tabelle 2.

1. Fraktion	50—100°	10 g	C 87.84, H 12.07, $d_{25}^{25}$ 0.7845, $n_D^{18}$ = 1.4440.
2. ..	100—120°	6 g	.. .. .. $d_{25}^{25}$ 0.8046, $n_D^{18}$ = 1.4688.
3. ..	120—150°	9 g	.. 89.87, .. 9.82, $d_{25}^{25}$ 0.8573, $n_D^{18}$ = 1.4879.
4. ..	150—200°	4 g	.. .. .. $d_{25}^{25}$ 0.8832, $n_D^{18}$ = 1.4987.

Die Analysenzahlen dieser Fraktionen deuten darauf hin, daß die Fraktion 50—100° vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe bestand; außerdem wurde nach Hofmann und Arnoldi Benzol nachgewiesen.

Parallel mit dem Phenol-Anteil des Kahlbaum'schen Holzteeröls wurden unter gleichen Bedingungen Versuche mit den neutralen Öl-Fraktionen 150—200° und 200—240° durchgeführt. Da in beiden Fällen wenig von einander abweichende Resultate erhalten wurden, seien hier nur die Ergebnisse der Pyrolyse der Fraktion 150—200° gebracht: Die Produkte der pyrogenetischen Dissoziation dieser Holzteeröl-Fraktion (aus mehreren Versuchen) wurden, wie oben erwähnt, behandelt, wobei gleichfalls ein Phenol-Anteil abgetrennt wurde; er destillierte zwischen 192° und 215°;  $d_{25}^{25}$  1.023; C 77.3, H 7.62, d. h. die Werte sind völlig analog den früher für die bei der Hydrierung des Phenol-Anteils des Holzteeröls erhaltenen Phenole gefundenen Zahlen; daneben wurde ein neutrales Öl (87 g) erhalten, das bei der ersten Fraktionierung ergab:

I. Fraktion	50—200°	56 g
II. ..	200—350°	24 g
Rückstand .....		7 g

Der Gehalt an ungesättigten, in Schwefelsäure löslichen Verbindungen (spez. Gew. 1.84) betrug in der I. Fraktion ungefähr 10%, in der II. Fraktion ungefähr 25%.

Die I. Fraktion wurde mit Schwefelsäure behandelt, dann mit Hilfe eines Dephlegmators fraktioniert; ihre Untersuchung gab folgende Werte:

Tabelle 3.

1. Fraktion	50—100°	9 g	C 85.94, H 13.65, $d_{25}^{25}$ 0.7095, $n_D^{19}$ = 1.4072.
2. ..	100—120°	5 g	.. .. .. $d_{25}^{25}$ 0.7897, $n_D^{19}$ = 1.4502.
3. ..	120—150°	11 g	.. .. .. $d_{25}^{25}$ 0.8383, $n_D^{19}$ = 1.4784.
4. ..	150—200°	16 g	.. 89.98, .. 10.12, $d_{25}^{25}$ 0.8742, $n_D^{19}$ = 1.5002

Die Analysenzahlen der Fraktionen deuten darauf, daß in der Fraktion 50—100° Polymethylen-Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffe der Paraffin-Reihe, in den höher siedenden Fraktionen noch Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe vorherrschen.

#### Holzteer des Trusts „Wsekoljes“.

Um zu untersuchen, wie sich ein pech-reicher Holzteer bei der pyrogenetischen Dissoziation unter Wasserstoff-Druck verhält, wählten wir einen Holzteer des Trusts „Wsekoljes“. Dieser Holzteer enthielt sehr wenig Phenole (nur 10 % des Holzteers lösten sich in Natronlauge); seine Analyse ergab: C 84.42, H 11.04;  $d_{25}^{25}$  0.9411.

Zu jedem Versuch wurden genommen: 60 g Holzteer, 3 g Katalysator-Gemisch ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ); 70 Atm. Wasserstoff-Druck; Dauer des Erhitzen 16—18 Stdn.; Maximal-Temperatur 440—460°. Nach dem Erkalten 50 Atm. Gas-Druck. Ausbeute an Pyrogenese-Produkten: 60—70 %. Ihre Teilung in Fraktionen, verglichen mit der des Ausgangsmaterials, ist aus Tabelle 4 zu ersehen.

Tabelle 4.

	Holzteer vor dem Erhitzen mit $\text{H}_2$	nach dem Erhitzen mit $\text{H}_2$
1. Fraktion	50—150° 0 %	50—150° 30 %
2. „	150—270° 40 %	150—270° 40 %
3. „	270—350° 30 %	270—350° 20 %
Rückstand .....	30 %	Rückstand 10 %

Die Pyrolysen-Produkte wurden in folgende Fraktionen geteilt: I. 50—150°, II. 150—200°, III. 200—300°, IV. 300—350°. Die I. Fraktion enthält weniger als 10 % in Schwefelsäure löslicher Verbindungen, die IV. Fraktion dagegen bereits etwa 40 %. Die Untersuchung der ersten beiden Fraktionen, nachdem sie mit Schwefelsäure behandelt worden waren, ergab folgende Resultate:

$$\begin{aligned} \text{I. Fraktion } 50—150^\circ: & d_{25}^{25} 0.7481, n_D^{18} = 1.4210, \\ \text{II. } & " 150—200^\circ: d_{25}^{25} 0.8324, n_D^{18} = 1.4711. \end{aligned}$$

Die III. Fraktion (Sdp. 200—300°), die sich durch starken Naphthalin-Geruch auszeichnete, wurde nicht mit Schwefelsäure, sondern nur mit Alkali behandelt, und dann wurde aus ihr ein Pikrat dargestellt. 40 g dieser Fraktion lieferten 30 g Pikrat (zum Kontrollversuch wurde aus dem ursprünglichen Holzteer die Fraktion 200—300° herausdestilliert; bei der Darstellung des Pikrats zeigte es sich, daß pikrat-bildende Verbindungen in ihr nur spurenweise enthalten waren). Das Pikrat wurde bei 2-maligem Umkristallisieren aus Alkohol in gut ausgebildeten, orangefarbenen, bei 97—107° schmelzenden Krystallen erhalten. Es wurde mit Alkali zersetzt und mit Wasserdampf destilliert; hierbei ging ein stark nach Naphthalin riechendes, blaßgelbes Öl über, dessen erste Destillate beim Stehen in der Kälte zu einer weißen Masse erstarrten, die auf einem Tonteller abgepreßt wurde und dann den Schmp. des Naphthalins (78—79°) aufwies. Eine Analyse der bei 230—255° siedenden Öl-Fraktion ergab: C 91.88, H 7.78;  $n_D^{25} = 1.593$ .

Beim Erhitzen des Holzteers mit Wasserstoff auf 440—460° entstehen also: Naphthalin, Alkyl-naphthaline und vermutlich auch hydrierte Naphthaline. Der wahrscheinliche Weg ihrer Bildung wurde oben angedeutet. Ein

Sonderversuch, bei dem der Holzteer unter Wasserstoff-Druck, aber ohne Katalysatoren, erhitzt wurde, zeigte, daß im eisernen Rohr des Hochdruck-Apparates die beprochene pyrogenetische Dissoziation bei 460–480° auch ohne Katalysator-Zusatz stattfindet. Die Rolle der Katalysatoren beschränkt sich, wie wir schon wiederholt an den Beispielen der Zersetzung individueller Verbindungen erläutert haben, auf eine gewisse Herabsetzung der Temperatur-Schwelle der Dissoziation und auf eine damit zusammenhängende geringe Erhöhung der Ausbeute an Pyrolyse-Produkten.

Obgleich also der positive Einfluß der Katalysatoren bei den Reaktionen der pyrogenetischen Dissoziation unter Wasserstoff-Druck keinem Zweifel unterliegt, so ist er hier doch relativ wesentlich kleiner als bei den bei niedrigerer Temperatur (mit Nickel) verlaufenden Hydrierungs-Reaktionen oder Dehydratisierungen.

Die Versuchs-Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1. Beim Erhitzen des Holzteers unter Wasserstoff-Druck ist die Gesamttausbeute an flüssigen Pyrolyse-Produkten höher, als bei der Destillation mit Phosphorsäure. 2. Desgleichen ist in den Pyrolyse-Produkten der Prozentgehalt an Kohlenwasserstoffen und niedrigsiedenden Fraktionen höher. 3. Der Prozentgehalt an ungesättigten Verbindungen ist bedeutend niedriger als beim Cracking ohne Wasserstoff. 4. Kurzes Erhitzen mit Wasserstoff zerstört die Phenol-äther, die ungesättigten cyclischen Ketone und die Säuren unter vorwiegender Bildung von Benzin-Kohlenwasserstoffen und Phenolen; diese letzteren entstehen auf Kosten der Zersetzung der Phenol-äther und der ungesättigten cyclischen Ketone. 5. Langes Erhitzen mit Wasserstoff reduziert dann weiterhin die Phenole und die gesättigten cyclischen Ketone zu Kohlenwasserstoffen der aromatischen und der Polymethylen-Reihe. 6. Die günstigsten Bedingungen, um möglichst viel flüssige Pyrolysen-Produkte zu erhalten, sind: Erhitzen auf 440–460° mit überschüssigem Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren. 7. Die beim Erhitzen von Holzteer unter Wasserstoff-Druck neben niedrigsiedenden Fraktionen entstehenden hochsiedenden Fraktionen der Pyrolysen-Produkte besitzen zum Unterschied vom Ausgangs-Holzteer nicht dessen unangenehmen Geruch; sie werden beim Stehen nicht dunkler und können als Lösungsmittel, für Extraktionszwecke, als Schmieröle usw. Verwendung finden.

Leningrad. Chem. Institut d. Akad. d. Wissenschaften.

## 55. Hermann Leuchs: Die Spaltung des Oxims der Brucinonsäure durch Alkali. (Über Strychnos-Alkaloide, XXXVIII.)

[Aus d. Chem. Institut d. Univers. Berlin.]

(Eingegangen am 7. Januar 1929.)

Während die Brucinolsäure,  $C_{23}H_{26}O_8N_2^1$ ), bei 20° durch 1.25 Mol. Lauge glatt in isomere Brucinolone  $C_{21}H_{22}O_5N_2$  und Glykolsäure zerlegt wird, greift das gleiche Mittel die zugehörige Ketosäure  $C_{23}H_{24}O_8N_2$  nur schwer an. Mehr als 60% Brucinonsäure wurden zurückgewonnen<sup>2)</sup>, mindestens 10% waren in ein Hydrat der Säure verwandelt, und die analoge Spaltung gab sich nur durch die Bildung von etwas Glykolsäure und einem amorphen Produkt zu erkennen. Auch Methanol-Ammoniak<sup>3)</sup> ließ bei 100° die Ketosäure ganz unverändert und spaltete die Brucinolsäure ähnlich wie Lauge.

<sup>1)</sup> B. 42, 775 [1909], 45, 209 [1912].

<sup>2)</sup> B. 42, 3704, 3706 [1909].

<sup>3)</sup> B. 56, 2175 [1923].