

Die zweite Substanz konnte in reinem Zustande durch Krystallisieren aus absol. Äther nach Kochen der ätherischen Lösung mit Tierkohle erhalten werden. Sie schmolz bei 156°.

0.1633 g Sbst.: 0.4076 g CO₂, 0.0932 g H₂O. — 0.1763 g Sbst.: 0.4308 g CO₂, 0.0981 g H₂O.

Gef. C 66.84, 66.67, H 6.23, 6.27.

Die Struktur der Substanz konnte bis jetzt noch nicht festgestellt werden.

Reduktion der Keto-lactonsäure II vom Schmp. 207—208°.

1 g Säure, 7 g amalgamiertes Zink und 10 ccm konz. Salzsäure wurden nach 3-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach Versetzen des Produktes mit Wasser wurde die dabei ausgeschiedene, in Äther fast unlösliche Substanz abgesogen, mit Wasser und Äther gewaschen und dann noch 5 Stdn. in Eisessig mit amalgamiertem Zink gekocht. Die Lösung wurde dann heiß filtriert und in Wasser eingegossen. In einigen Stunden schieden sich feine Nadelchen aus, die nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen in einem Vakuum-Exsiccator bei 131° schmolzen.

Die Substanz ist in Benzol leicht löslich. Aus solchen Lösungen fällt sie nach dem Versetzen mit Petroläther in kleinen Prismen aus. Aus der wäßrigen Mutterlauge kann mit Natriumsulfat noch eine gewisse Menge der Substanz ausgesalzen werden. Die Ausbeute betrug 0.8 g.

Die Titration der Säure gab als Äquivalent in der Kälte und auch in der Wärme 148.08; berechnet für die Formel C₁₆H₂₀O₅ ist das Äquivalent 146.08.

Durch Erwärmen der Substanz vom Schmp. 131° mit Jodwasserstoffsäure unter den Bedingungen der Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel wurde das krystallinische Produkt erhalten, aus welchem nach Clemo, Haworth und Walton (l. c.) das ungesättigte Lacton vom Schmp. 250—252° dargestellt werden konnte, dessen Eigenschaften mit den von genannten Forschern beschriebenen zusammenfallen. Eine ausführlichere Schilderung unserer diesbezüglichen Versuche werden wir jedoch erst in einer späteren Abhandlung veröffentlichen.

430. W. Ipatiew, A. Petrow und I. Iwanow: Über das Cracken von Aceton unter Druck und in Gegenwart von Zinkchlorid.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften d. U. d. S. S. R.]

(Eingegangen am 15. Juli 1930.)

In einer Reihe von Arbeiten wurde von W. Ipatiew und A. Petrow¹⁾ die Kondensation des Acetons bei hohen Temperaturen unter Druck in Gegenwart verschiedener Katalysatoren und im besonderen des Zinkchlorids einer Untersuchung unterzogen. Hierbei wurde bemerkt, daß das Zinkchlorid die größte Ausbeute an Kohlenwasserstoffen liefert, und zwar bei niedrigerer Temperatur. Es wurde gezeigt, daß unter diesen Kohlenwasserstoffen außer

¹⁾ B. 59, 2035 [1926], 60, 753, 1925 [1927].

dem Mesitylen noch eine große Anzahl anderer, damals nicht näher untersuchter Kohlenwasserstoffe vorhanden war. In der Absicht, die Kohlenwasserstoffe, die als primäre Crackprodukte der Ketone auftreten, genauer zu untersuchen, stellten wir in der vorliegenden Arbeit durch Erhitzen des Acetons in Gegenwart von Zinkchlorid unter Druck auf 300–320° große Mengen eines Kondensats dar. Unter den genannten Bedingungen entstehen, wie aus den früheren Arbeiten folgt, außer den Kohlenwasserstoffen noch Mesityloxid, Isophoron und Xyleton. Diese letztgenannten Ketone unterliegen neben dem Aceton anscheinend auch dem Crackprozeß unter Bildung von Kohlenwasserstoffen, so daß diese ein sehr kompliziertes, etwa in den Grenzen von 40° und 340° siedendes Gemisch bilden. Durch zahlreiche Destillationen über metallischem Natrium trennten wir diese Kohlenwasserstoffe von sauerstoffhaltigen Verbindungen. Der Gehalt des Gemisches an ungesättigten Kohlenwasserstoffen wurde sowohl durch die Jodzahlen als auch durch Behandeln mit 80- und 100-proz. Schwefelsäure bestimmt. Das Vorhandensein und die Menge aromatischer Verbindungen wurden mit Hilfe des Nitrierverfahrens und durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure festgestellt.

Auf diese Weise wurde nachgewiesen, daß im Gemisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Mesitylen vorwiegen, während der Gehalt an Naphthen-Kohlenwasserstoffen eine nur ganz untergeordnete Rolle spielt. Hierauf wiesen auch die Ergebnisse der Hydrierung und der Elementaranalyse, sowie die Unmöglichkeit hin, hier die Naphthen-Kohlenwasserstoffe nach dem Verfahren der Anilin-Punkte quantitativ zu bestimmen. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Benzin-Fraktion in den Crackprodukten erwiesen sich als zur Olefin-Reihe gehörig, und die der Petroleum-(Kerosin-)Fraktion zu den Polymerisationsprodukten der Diäthylen-Kohlenwasserstoffe, sowie wahrscheinlich zu den durch Einwirkung der hohen Temperatur auf diese letzteren entstandenen sekundären Produkten.

Es wurde versucht, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch Behandeln des Gemisches mit Quecksilberacetat zu trennen. Zur Anwendung dieses Verfahrens veranlaßte uns der in dieser Hinsicht gelungene Versuch von H. Tropsch²⁾, der es zur Trennung der Kohlenwasserstoffe des aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Atmosphärendruck dargestellten synthetischen Benzins erfolgreich anwandte. Es gelang uns jedoch nicht, auf diesem Wege die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu trennen. Die niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe unseres Gemisches gaben Quecksilberverbindungen, die mit Wasserdampf flüchtig waren, wobei anscheinend schon bei der Wasserdampf-Destillation teilweise Zersetzung eintrat. Ferner wurden schon die niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe unseres Gemisches durch die Quecksilbersalze teilweise oxydiert; während die hochsiedenden Terpen-Kohlenwasserstoffe mit Quecksilberacetat recht langsam reagierten, wobei nur ihre Oxydation festgestellt werden konnte. Nach den Literatur-Angaben³⁾ geben nicht alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe normale Quecksilberverbindungen, sondern einige geben keine Quecksilberverbindungen, einige werden oxydiert. In der Beantwortung der Frage, welche Kohlenwasser-

²⁾ H. Tropsch, *Brennstoff-Chemie* **10**, 337 [1929].

³⁾ Tauß, *Chem.-Ztg.* **37**, 1023 [1913]; Balbiano, *B.* **35**, 2994 [1902], **36**, 3578 [1903]; Balbiano, Paolini, *Chem.-Ztg.* **25**, 932 [1901]; Brame, Hunter, *Journ. Inst. Petroleum Technologists* **13**, 794 [1927].

stoffe keine Verbindungen geben und oxydiert werden, finden sich freilich Unstimmigkeiten und Widersprüche. So z. B. geben die Terpene des Allyl-Typus nach Balbiano und Paolino Quecksilberverbindungen, während die des Propenyl-Typus zu den entsprechenden Alkoholen oxydiert werden. Das Pinen z. B. liefert dabei Dioxy-pinen, unter Abscheidung eines Mercuroacetats anstatt der normalen Quecksilberverbindung. Nach Tauß⁴⁾ dagegen liefert das Pinen, neben dem Dipenten, dem Limonen und anderen Terpen-Kohlenwasserstoffen, Quecksilberverbindungen von normalem Typus. Es wurde schon früher der Annahme Ausdruck gegeben, daß die Terpene in dem in Rede stehenden Gemische wenigstens zum Teil auf Kosten des sich polymerisierenden Isoprens entstehen; sie gehören demnach dem Dipenten-Typus mit einer Allyl- und einer Propenyl-Gruppe an. Dabei ist die Möglichkeit im Auge zu behalten, daß bei der Destillation über metallischem Natrium⁵⁾ zwei Propenyl-Gruppen entstehen können. Nach Balbiano dürfte die Oxydation der Terpene unter unseren Bedingungen für ihren Propenyl-Charakter sprechen.

Was dagegen die niedrig siedenden Olefin-Kohlenwasserstoffe der Benzin-Fraktion betrifft, so gaben sie keine Quecksilberverbindungen; bekanntlich geben die Olefine der Iso-Struktur mit stark verzweigter Seitenkette, Tetramethyl-äthylen, Trimethyl-isobutyl-äthylen, Diamylen und andere, zum Unterschied von den Olefinen normaler Struktur keine Quecksilberverbindungen. Offenbar überwiegen in unserer Benzin-Fraktion gerade Kohlenwasserstoffe dieses letzteren Typus. Für die Iso-Struktur der unter unseren Reaktions-Bedingungen entstandenen Kohlenwasserstoffe zeugt auch die früher von W. Ipatiew⁶⁾ beobachtete spezifische, sogar unter Atmosphärendruck stattfindende Einwirkung des Zinkchlorids. Über Tonerde geleitetes Methyl-äthyl-carbinol lieferte Butylen und nur Spuren Isobutylen, während es beim Leiten über Zinkchlorid sehr viel Isobutylen bildete. Ferner sei hier erwähnt, daß Isopropyl-äthylen beim Erhitzen mit Tonerde, wie W. Ipatiew zuerst gezeigt hat, zu Trimethyl-äthylen isomerisiert wird⁷⁾ usw. Die Tatsache, daß die Crack-Benzine hohe antidetonierende Eigenschaften besitzen, hängt vielleicht damit zusammen, daß sie infolge pyrogener Reaktionen beträchtliche Mengen Olefine der Iso-Struktur enthalten; die spezifischen Katalysatoren (wie Zinkchlorid) fördern die Steigerung des Gehaltes an Olefinen der Iso-Struktur in dem Endprodukt des Crackens.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß bei der Kondensation von Äthylen nach Ipatiew 55 % bis 200° siedendes Benzin gebildet werden (bei Verwendung von Tonerde als Katalysator sogar nur 32 %), beim Cracken von Synthol zu Synthin nach Fischer und Tropsch 57 % bis 200° siedendes Benzin, unter unseren Bedingungen dagegen haben wir eine Ausbeute von 78 % Benzin.

Folglich verdient eine genauere Untersuchung der Bildung des synthetischen Benzins bei der Pyrolyse verschiedener Materialien in Gegenwart von Zinkchlorid und anderer spezifischer Katalysatoren eine besondere Aufmerksamkeit sowohl in qualitativer (antidetonierende Eigenschaften) als auch in quantitativer Beziehung.

⁴⁾ Tauß, *Petroleum* **13**, 649 [1918]; C. **1919**, II 125.

⁵⁾ H. Meyer, *Lehrb. d. Organ.-chem. Methoden*, S. 1124.

⁶⁾ *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **39**, 897 [1907]; B. **40**, 1827 [1907].

⁷⁾ *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **35**, 577 [1903]; B. **36**, 1990 [1903].

Beschreibung der Versuche.

Bedingungen der Kondensation: In jedem Versuch (im unbeweglichen Hochdruck-Apparat) wurden verwendet: 250 ccm Aceton und 15–25 g ZnCl_2 ; die Dauer des Erhitzens betrug 6 Stdn., die Maximaltemperatur 300–320°, der Restdruck 25–30 Atm.

Die Analyse der Gase braucht hier nicht beschrieben zu werden, da sie bereits früher veröffentlicht wurde. Das in einer Versuchsreihe angesammelte Gesamtkondensat betrug 6 Liter. Nachdem es mit Wasser gewaschen worden war, verminderte sich sein Volumen auf die Hälfte. Dann wurde es mit Calciumchlorid getrocknet und schließlich destilliert, wobei als erste Fraktion 77% zwischen 35° und 200°, als zweite 23% unter 27 mm Druck zwischen 95° und 180° übergingen. Zur Trennung von sauerstoff-haltigen Verbindungen wurden beide Fraktionen mehrfach über metallischem Natrium so lange destilliert, bis durch ihre Elementaranalyse der 100-proz. Gehalt an Kohlenwasserstoffen bewiesen werden konnte. Die erste Kohlenwasserstoff-Fraktion siedet nun unter Atmosphärendruck zwischen 40° und 180°, die zweite unter einem Druck von 9–14 mm zwischen 70° und 180°.

Die Elementaranalyse dieser Fraktionen ergab:

I. Fraktion (Sdp. 40–180°). 0.1393 g Sbst.: 0.4495 g CO_2 , 0.1523 g H_2O . — Gef. C 88.01, H 12.23. — II. Fraktion (Sdp. 9–14 70–180°). 0.1142 g Sbst.: 0.3704 g CO_2 , 0.1224 g H_2O . — Gef. C 88.46, H 11.99.

Der nach der Destillation über Natrium verbliebene Gesamtvorrat an Kohlenwasserstoffen betrug 1419 g, von denen die erste Fraktion 78%, die zweite 22% ausmachte. Ein Drittel des Gesamtvorrats wurde für vorläufige Untersuchungen verwendet. Zur Bestimmung des Gehaltes beider Fraktionen an ungesättigten Kohlenwasserstoffen wurden die Jodzahlen und der Prozentsatz der durch 80-proz. Schwefelsäure (2 Vol. nach Egloff) entziehbaren Kohlenwasserstoffe bestimmt.

I. Fraktion (Sdp. 40–180°). Jodzahl 85; 80-proz. Schwefelsäure löst und polymerisiert 18.3%. — II. Fraktion (Sdp. 9–14 70–180°). Jodzahl 53; 80-proz. Schwefelsäure löst und polymerisiert 15.2%.

Die weitere Behandlung von Sonderproben mit 100-proz. Schwefelsäure (3½ Vol. bei ½-stdg. Schütteln) zwecks völliger Trennung sowohl der ungesättigten als auch der aromatischen Kohlenwasserstoffe zeigte:

I. Fraktion (Sdp. 40–180°) enthält 80.8% ungesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe. — II. Fraktion (Sdp. 9–14 70–180°) enthält 86.0% ungesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Folglich entfallen auf Naphthen- und Paraffin-Kohlenwasserstoffe in der ersten Fraktion 19.2%, in der zweiten 14%. Es wurde versucht, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch Quecksilberacetat zu trennen. Hierzu wurde die erste Fraktion mit in der Kälte gesättigter wäßriger Quecksilberacetat-Lösung im Verhältnis von 1:9 3 Stdn. bei Zimmer-Temperatur auf einer Schüttelmaschine behandelt. Der entstandene Niederschlag wurde abgenutscht und zwecks Entfernung der absorbierten gesättigten Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf behandelt. Die gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden von der wäßrigen Lösung getrennt und mit Wasser und Alkali gewaschen. Hierbei schied sich ein Niederschlag der Quecksilberverbindung ab. Um die gesättigten Kohlenwasserstoffe von den Oxydationsprodukten zu reinigen, wurde dieser Teil der Fraktion außerdem

über metallischem Natrium destilliert. Der abfiltrierte und mit Wasserdampf bearbeitete Niederschlag wurde mit Salzsäure zerlegt und hierauf einer Wasserdampf-Destillation unterworfen. 300 g des aus 220 g der ersten Fraktion erhaltenen Niederschlags lieferten bei dieser Destillation 25 g Kohlenwasserstoffe, die gleichfalls, wie oben beschrieben, behandelt wurden. Für beide Teile der Fraktion wurden die Jodzahlen bestimmt; es ergaben sich für den gesättigten Teil 44.25, für den ungesättigten 54, während für die Gesamtfraktion vor der Behandlung mit Quecksilber die Jodzahl 85 bestimmt worden war. Für das vorhandene Gemisch von ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen hat sich also das Verfahren für die Trennung der ersteren mittels Quecksilberacetats als unbrauchbar erwiesen. Zum gleichen Ergebnis führte die Behandlung mit einer gesättigten Lösung von Quecksilberacetat in Methylalkohol mit dem alleinigen Unterschied, daß sich hier bei längerem (5-tägigem) Stehen nur ein Niederschlag von Quecksilber(1)-acetat absetzte. Auch die zweite Fraktion gab beim Behandeln mit gesättigter methylalkohol. Quecksilberacetat-Lösung (1200 ccm Lösung pro 118 g Kohlenwasserstoffe) nur einen Niederschlag von Quecksilber(1)-acetat.

Da also der Versuch, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe nach obigem Verfahren zu trennen, als mißlungen aufgegeben werden mußte, wurden beide Fraktionen vereinigt und die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mittels 80-proz. Schwefelsäure entfernt. Die hiernach zurückgebliebenen, vorwiegend aromatischen und gesättigten Kohlenwasserstoffe wurden in einer Menge von 130 g und in den Siedegrenzen 70–200° zur Untersuchung genommen. Durch Dephlegmation wurden sie in 4 Fraktionen getrennt:

I. Sdp. 70–90°, II. Sdp. 90–120°, III. Sdp. 120–152°, IV. Sdp. 152–200°.

Die drei ersten Fraktionen bildeten 15% vom Gesamtgewicht des Kohlenwasserstoff-Gemisches, die vierte Fraktion 85%.

Es wurde mit Hilfe der Hofmann-Arnoldischen Reaktion festgestellt, daß in der ersten Fraktion nur Spuren Benzol enthalten waren, und auch in der zweiten führte die Nitrierung zur Entdeckung von nur sehr geringem Gehalt an aromatischen Verbindungen, die dritte verbrannte fast vollständig, ohne ein festes Nitroprodukt zu hinterlassen. Die vierte Fraktion wurde durch Dephlegmation in eine Reihe neuer Fraktionen geteilt; alle diese Fraktionen wurden nach Fittig nitriert und gaben schon größere Ausbeuten an Nitroprodukten, die folgende Schmelztemperaturen aufwiesen:

Die Fraktion	Sdp. 152–155°	gab ein Nitroprodukt vom Schmp. 80–87°.				
" "	" 155–159°	" "	" "	" "	" "	86°.
" "	" 159–160°	" "	" "	" "	" "	81–90°.
" "	" 160–168°	" "	" "	" "	" "	85–87°.
" "	" 172–200°	" "	" "	" "	" "	80–110°.

Diese Zahlen zeugen davon, daß in allen Fraktionen Mesitylen den vorwiegenden Bestandteil ausmachte. Es wurde versucht festzustellen, ob in der Fraktion Sdp. 160–168° Pseudocumol beigemischt war, da wir früher einmal, als wir Aceton bei ungefähr 500° einem Crackprozeß unterwarfen, zeigen konnten, daß auch andere Isomere des Mesitylens zugegen waren. Hierzu stellten wir nach Jacobsen ein Sulfamid dar; dieses schmolz bei 141–142°, erwies sich also als Derivat des reinen Mesitylens. Wir sehen also, daß als einziger aromatischer Kohlenwasserstoff der Fraktion vom Sdp. 152–200° das Mesitylen auftritt. Vom gasförmigen Teil der Crackprodukte

des Acetons, der sich während des Prozesses allmählich bildete, wurde ein Teil in eine Lösung von Brom in Essigsäure geleitet. Es wurden so 169 g eines Bromids erhalten, das nach Abdestillieren des Äthylenbromids 20 g höhersiedender öliger Bromide lieferte. Sie wurden im Vakuum fraktioniert, wobei eine geringe Menge eines krystallinischen Produktes vom Schmp. 37° und eines vom Schmp. 73–76° isoliert werden konnte. Nach den Ergebnissen der Elementaranalysen und der Brom-Bestimmungen erwiesen sich diese Krystalle als Tetra- und Pentabrom-aceton. In Anbetracht der weiten Siedetemperatur-Grenzen der öligen Bromide, sowie ihrer geringen Menge konnten wir ihre Natur nicht näher untersuchen.

Zwecks weiterer Charakterisierung der Zusammensetzung der unter unseren Versuchs-Bedingungen entstandenen Kohlenwasserstoffe wurden 946 g derselben einer 3-fachen Dephlegmation unterworfen. Deren Ergebnisse und die der Analysen der einzelnen Fraktionen sind in folgender Tabelle dargestellt:

Fraktion	Sdp.	Menge in g	d_{18}^{18}	n_D^{20}	% C	% H
1	45–75°	6	0.6914	1.3902	84.63	15.28
2	75–90°	9	0.7054	1.4000	—	—
3	90–100°	34	—	1.4093	—	—
4	100–110°	126	0.7229	1.4130	85.60	14.67
5	110–120°	34.5	—	1.4195	—	—
6	120–130°	14.0	0.7478	1.4262	85.60	14.35
7	130–140°	4.0	—	1.4358	—	—
8	140–150°	7.5	0.7927	1.4490	—	—
9	150–160°	26.0	—	1.4712	—	—
10	160–170°	362.5	0.8573	1.4875	—	—
11	170–180°	3.5	—	1.4820	—	—
12	180–200°	5.0	0.8404	1.4795	—	—
13	Sdp. ₁₃ 50–90°	14.0	0.8498	1.4799	—	—
14	„ 90–100°	11.5	—	1.4875	—	—
15	„ 100–110°	18.5	0.8705	1.4925	88.44	11.65
16	„ 110–120°	24.5	—	1.4960	—	—
17	„ 120–130°	12.5	0.8810	1.4987	—	—
18	„ 130–140°	22.5	—	1.5089	88.58	11.45
19	„ 140–150°	19.0	0.9120	1.5146	—	—
20	„ 150–160°	18.0	—	1.5183	—	—
21	„ 160–170°	16.5	0.9280	1.5208	88.34	11.41
22	„ 170–180°	5.5	—	1.5245	—	—
Rückstand		2				

Die Hauptfraktion (die zehnte) stellt, wie schon erwähnt wurde, reines Mesitylen dar, das demnach unter den beschriebenen Versuchs-Bedingungen mit ungefähr 25-proz. Ausbeute entsteht (bezogen auf das zur Kondensation gelangende Aceton, das seinerseits die Hälfte der Ausgangsmenge bildet), während die Gesamtmenge an Kohlenwasserstoff 60% beträgt.

Zur Klärung der Frage, zu welcher Reihe die ersten Benzin-Fractionen der Crackprodukte des Acetons gehören, wurden 50 g der vierten Fraktion, die zu etwa 80% in Schwefelsäure löslich war, in Gegenwart von NiO unter Druck bei 200° hydriert. Die als Hydrierungsprodukte erhaltenen Kohlenwasserstoffe konnten zwischen 95° und 105° destilliert werden, sie hatten einen Benzin-Geruch, ließen das Permanganat unentfärbt, blieben

bei der Einwirkung von Nitriergemisch unverändert, wurden beim Behandeln mit Aluminiumbromid nach Gustavson nicht bromiert und stellten, wie die Analysen zeigten (C 84.43, H 15.92) Paraffin-Kohlenwasserstoffe dar. Dann wurden die 18. und 19. Fraktion vereinigt und in einer Menge von 30 g unter den gleichen Bedingungen hydriert. Zum Unterschied von den Hydrierungsprodukten der 4. Fraktion ging hier die Hydrierung nicht bis ans Ende, und das Hydrierungsprodukt, das mit Schwefelsäure gewaschen und über Natrium destilliert wurde, besaß einen Petroleum-Geruch und siedete in sehr weiten Gernzen (120–265° unter Atmosphärendruck), was auf eine partiell stattfindende Zersetzung des Hydrierungsproduktes deutet.

0.1588 g Sbst.: 0.5125 g CO₂, 0.1750 g H₂O. — Gef. C 88.10, H 12.32.

d_{20}^{20} : 0.8660. — n_D^{20} : 1.4910.

Beim Behandeln nach Gustavson ließ sich diese Fraktion zum Unterschied von den Hydrierungsprodukten der 4. Fraktion bromieren; sie lieferte ein öliges Bromid, was auf den Naphthen-Charakter der Hydride schließen läßt. Der Hydrierungsversuch wurde wiederholt mit der 20. und 21. Fraktion (Sdp.: 150–170° bei 13 mm).

Analysiert wurde hier die Hauptfraktion der Crack-Hydrierungsprodukte, die unter 12 mm bei 120–140° siedete.

0.1823 g Sbst.: 0.6038 g CO₂, 0.1778 g H₂O. — Gef. C 90.33, H 10.91.

n_D^{20} : 1.5364.

Diese Fraktion war schon zu 60% in Schwefelsäure löslich. Demnach werden die hochsiedenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe unseres Kondensats unter Druck bei 200° nicht in bemerkenswerter Menge hydriert, sondern sie werden zu niedriger siedenden Kohlenwasserstoffen vercrackt.

Man kann also die Struktur der leichten Benzin-Kohlenwasserstoffe, die beim Cracken des Acetons bei Gegenwart von Zinkchlorid entstehen, für genügend aufgeklärt halten. Es sind im wesentlichen Olefine mit Iso-Struktur. Die Fraktion des schweren Benzins (Sdp. 150–200°) besteht im wesentlichen aus Mesitylen. Was die zwischen 200° und 300° siedende Petroleum-Fraktion betrifft, so bleibt die Frage der Struktur der sie bildenden Kohlenwasserstoffe vorläufig offen. Man kann nur mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, daß sie im wesentlichen aus Polymerisationsprodukten der Diäthylen-Kohlenwasserstoffe und aus sekundären Produkten, die durch die Einwirkung der hohen Temperatur und des Druckes aus diesen Polymerisationsprodukten erhalten werden, besteht.

431. W. N. Ipatiew, G. A. Rasuwajew und W. S. Malinowski: Verdrängung des metallischen Arsens aus einer alkalischen Lösung der Arsensäure durch Wasserstoff-Druck bei hoher Temperatur (II. Mitteil.).

[Aus d. Institut für hohe Drucke, Leningrad.]

(Eingegangen am 15. Juli 1930.)

Theoretischer Teil.

Die vorliegende Untersuchung ist die Fortsetzung der Arbeit über die Oxydation und Verdrängung des Arsens¹⁾, in welcher nur die Wirkung des Anfangsdruckes des Wasserstoffs auf die Verdrängung des metallischen Arsens auseinandergesetzt worden ist und nur die vorläufigen Versuche über die Wirkung der Temperatur Erwähnung fanden.

¹⁾ B. 63, 166 [1930].