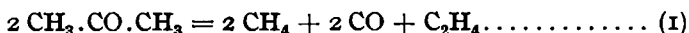


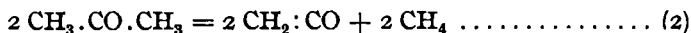
216. E. Berl und A. Kullmann: Über die Herstellung des Ketens durch katalytische Spaltung von Aceton¹⁾.

[Aus d. Chem.-techn. u. elektrochem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.]
(Eingegangen am 1. Juni 1932.)

Nachdem durch die Forschungen von Staudinger²⁾ Konstitution und Eigenschaften der Körperklasse der Ketene aufgeklärt worden sind, ist das einfachste Glied dieser Gruppe, das „Keten“, besonders durch die Arbeiten von Schmidlin und Bergmann³⁾ leichter zugänglich geworden. Die Zersetzung des Acetons gemäß der Gleichung:



verläuft über das Keten als Zwischenprodukt:



Bei Temperaturen um 500° haben Schmidlin und Bergmann die Reaktion bei der Zwischenstufe aufhalten und das Keten darstellen können.

Neben Ipatjew⁴⁾, Peytral⁵⁾ u. a. haben Hurd, Cochran und Tallyn⁶⁾ die Darstellung des Ketens durch Anwendung von Katalysatoren verbessert. Sie erhalten die besten Ausbeuten von 23–48% bei Temperaturen von 695–705°. Als Katalysator werden Tonscherben verwendet.

Wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit als Acetylierungsmittel — es reagiert mit Alkoholen, Aminen u. a. ohne gleichzeitiges Entstehen von Wasser — ist die Herstellung des Ketens Gegenstand verschiedener Patentansprüche geworden. Dtsch. Reichs-Pat. 403863 schützt die Darstellung von Essigsäure-anhydrid durch Einwirkung von Keten auf Eisessig:



Das Keten wird durch Überleiten von Aceton-Dampf über Tonscherben bei 580° erhalten. Engl. Pat. 237573 empfiehlt die Verwendung von Schwermetallsulfaten bei der Keten-Herstellung. Franz. Pat. 617428, 617429, 617430, 617431 beschreiben Verfahren, um Keten unter Hochdruck-Bedingungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff zu erhalten.

In letzter Zeit hat Ott⁷⁾ ein einfaches Verfahren beschrieben, um für den Laboratoriums-Bedarf Keten aus Aceton mit Hilfe einer glühenden Metallfaden-Lampe herzustellen. In vorliegender Arbeit wird die Keten-Bildung durch thermische Spaltung von Aceton einer Prüfung unterzogen. Durch Auswahl geeigneter Kontaktsbstanzen konnte die Ausbeute auf 77% gesteigert werden. Die Versuchs-Anordnung ist aus Abbildung 1 ersichtlich.

Das Aceton wird in dem Kolben v verdampft. Der Druck-Ausgleicher d bewirkt gleichmäßigen Tropfenfall. Der Reaktionsraum besteht aus schwerschmelzbarem Glas und hat eine temperatur-konstante Zone von 140 ccm Inhalt. Das Manometer m

¹⁾ Auszug aus der Diplomarbeit des einen von uns.

²⁾ Staudinger, s. u. a. B. 38, 1735 [1905].

³⁾ Schmidlin u. Bergmann, B. 41, 2821 [1910].

⁴⁾ Ipatjew, B. 37, 2979 [1904].

⁵⁾ Peytral, Bull. Soc. chim. France [4] 31, 122 [1922].

⁶⁾ Hurd, Cochran u. Tallyn, Journ. Amer. chem. Soc. 45, I 515 [1923], 47, I 1427 [1925]; s. a. Hurd u. Martin, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 3614 [1929].

⁷⁾ Ott, Journ. prakt. Chem. [2] 180, 177 [1931].

gestattet die Kontrolle des in der Apparatur herrschenden Druckes. In dem Kühler *k* wird das nicht umgesetzte Aceton kondensiert; es kann bei *a* abgezogen werden. *s* ist

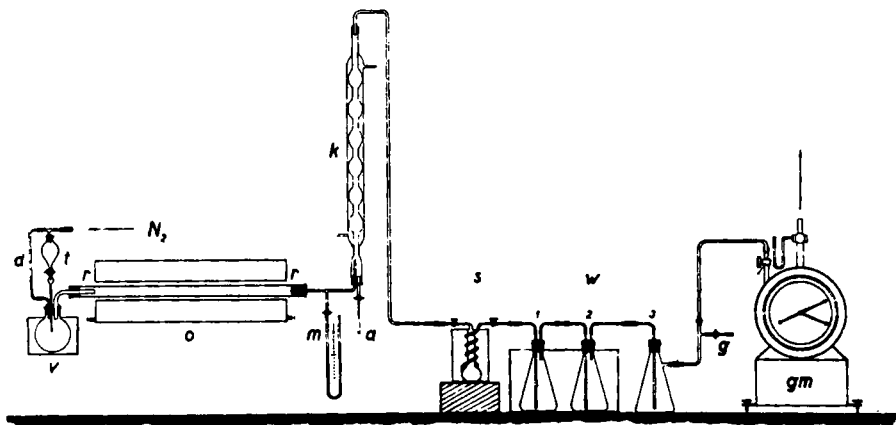


Fig. 1. Versuchsanordnung.

eine eisgekühlte Vorlage, in der Reste nicht gespaltenen Acetons gemeinsam mit Keten-Anteilen kondensiert werden. Die Gefäße *w* 1—3 enthalten Natronlauge zur Absorption des Ketens. Die entstehenden Gase werden in *g* *m* gemessen. Der Glashahn *g* gestattet die Probenahme.

Zur Auswertung der Versuche wird die eisgekühlte Vorlage *s* vor und nach dem Versuche gewogen, der Keten-Anteil durch Titration mit Lauge ermittelt. Durch Zurücktitrieren des Inhalts der Absorptionsgefäße *w* 1—3 erhält man die Keten-Ausbeute. Nach beendetem Versuch wird mittels bei *d* eingeleiteten Stickstoffs das gesamte Reaktionsprodukt aus dem Reaktionsraum in die Vorlagen verdrängt.

Da bei den Versuchen geringe Anteile CO_2 gebildet werden, erleidet die Keten-Bestimmung durch Titration mit Lauge eine gewisse Ungenauigkeit. Durch Bestimmung von Carbonat neben Acetat wurde festgestellt, daß die Kohlendioxyd-Menge niemals mehr als 1% des gebildeten Ketens ausmachte.

Die ersten Versuche galten dem Studium der von Hurd, Tallyn und Cochran⁸⁾ angegebenen Reaktionsbedingungen. Im leeren Reaktionsraum, welcher aus schwerschmelzbarem Glas bestand, wurde eine durchschnittliche Keten-Ausbeute von 25% bei 705° erhalten. Unter diesen Umständen betrug das Verhältnis des in der Zeiteinheit verdampften Acetons zu dem gespaltenen 3:1 und 2:1. In den folgenden Tabellen ist dieses Verhältnis als „Umsatz“ bezeichnet worden. Eine gesteigerte Aceton-Konzentration im Reaktionsraum drängt den weiteren Zerfall des Ketens in Äthylen und Kohlenoxyd zurück und gestattet die Verwendung höherer Temperaturen ohne erhöhten Ausbeute-Verlust.

In Tabelle 1—3 sind die Versuche zusammengestellt, bei denen Tonscherben als Kontaksubstanz zur Verwendung kamen. In Tabelle 2 ist vor Beginn eines jeden Versuches die in der Apparatur befindliche Luft durch Stickstoff verdrängt worden. In Tabelle 3 ist der Aceton-Dampf während des Versuches mit Stickstoff verdünnt worden.

⁸⁾ Hurd, Tallyn u. Cochran, loc. cit.

Tabelle 1. Kontaktsubstanz: Tonscherben.

t°	Dauer in Min.	Angew. Aceton in g	rekondens. Aceton in g	verbraucht. Aceton in g	Durchsatz pro Min. in ccm	Keten- Ausbeute in %
700	30	83.15	56.69	26.46	3.50	11.06
705	50	87.19	57.26	29.93	2.20	24.43
725	38	85.11	30.43	54.63	2.82	20.50
700	35	88.01	62.16	25.85	3.18	33.21
710	70	89.00	17.10	71.90	1.60	35.70

Die Analyse der bei dem letzten Versuch entstandenen Gase ergab folgende Zusammensetzung: 7.4 % C_2H_4 , 20.1 % CO , 63.5 % CH_4 , 9.6 % H_2 .

Tabelle 2. Kontaktsubstanz: Tonscherben.

t°	Dauer in Min.	Angew. Aceton in g	rekondens. Aceton in g	verbraucht. Aceton in g	Durchsatz pro Min. in ccm	Keten- Ausbeute in %
690	35	88.06	78.26	9.80	3.18	49.36
715	45	88.26	73.65	14.65	2.48	32.50
710	35	87.67	60.48	27.19	3.16	31.00
695	48	88.63	70.40	18.23	2.33	36.80
680	40	67.66	29.66	38.00	1.90	23.50

Tabelle 3. Kontaktsubstanz: Tonscherben.

t°	Dauer in Min.	Angew. Aceton in g	rekondens. Aceton in g	verbraucht. Aceton in g	Durchsatz pro Min. in ccm	Keten- Ausbeute in %	Blasen- zahl N ₂ /sek.
695	36	88.21	44.0	44.21	3.09	34.22	4—5
735	42	87.39	—	87.39	2.60	11.82	6—8
630	34	84.66	62.24	22.42	3.15	37.05	6—7
570	30	87.81	76.26	11.85	3.70	3.40	5—6
600	33	76.11	60.34	15.77	2.92	20.40	5—6

Hinsichtlich der günstigsten Reaktions-Temperaturen von 695—710°, wie auch der Ausbeute, die zwischen 24—27% Keten schwankt, stimmen diese Ergebnisse mit den von Hurd und seinen Mitarbeitern beschriebenen Beobachtungen gut überein. Innerhalb einer Versuchsreihe macht sich nach einiger Zeit eine Ermüdung der Wirksamkeit der Kontaktsubstanz bemerkbar, die in einer Kohlenstoff-Abscheidung auf den Tonscherben ihre Ursache hat. Die besten Resultate, in einem Falle 49.36%, werden erhalten, wenn im Reaktionsraum großer Aceton-Überschuß vorhanden ist. Bei der besten Ausbeute betrug das Umsatzverhältnis:

$$= \text{verdampftes Aceton/gespaltenes Aceton} = 9 : 1.$$

Die Gasanalyse, auf deren Angabe aus Gründen der Raumersparnis verzichtet werden soll, zeigt im großen ganzen Übereinstimmung mit dem von Schmidlin und Bergmann aufgestellten Zerfallschema. Bei wiederholtem Verdampfen des rekondensierten Acetons bleibt oft in dem Kolben ein harzartiger Rückstand zurück, dessen Entstehung auf Polymerisation des Ketens zurückgeführt wird.

Anwendung von Katalysatoren.

1. Istrischer Bauxit wird mit Kalilauge zu einem dicken Brei angerührt und zu kleinen Stücken geformt. Die Masse wird bei heller Rotglut erhitzt.

— 2. Eine Mischung von 80 g Zinkoxyd und 20 g reinem Aluminiumoxyd wird wie unter 1 behandelt. — 3. 100 g Zinkoxyd und 20 g Kupferoxyd werden wie unter 1. zu Kontaksubstanzen geformt.

Die mit Katalysator 1—3 angestellten Versuche ergaben keine oder verschwindend geringe Keten-Ausbeute. Die Kontaksubstanzen bewirken starke Zerfalls-Erscheinungen unter starker Kohlenstoff-Abscheidung.

4. Kleinkörnige Tonerde nach Willstätter⁹⁾ liefert ähnliche Ergebnisse wie die Verwendung von Tonscherben. Bei einer Temperatur von 665° werden 35% Keten erhalten. Unter dem Einfluß der hohen Temperatur geht der aktive Charakter des Präparates schnell zurück. — 5. Durch Auskochen mit Königswasser gereinigte Quarzstücke liefern zwischen 650° und 710° ähnliche Ergebnisse. — 6. Dem Silica-Gel von Borsig (Δt H₂O = 2.9°) kommt eine besonders ausgeprägte kondensierende Wirkung zu. Es entstehen stark gefärbte Nebel, welche sich zu gelbbraun gefärbten Produkten kondensieren. — Engl. Pat. 237573 empfiehlt als brauchbare Katalysatoren Kontakte, welche durch Tränken von Bimsstein und Asbest mit Metallsalzlösungen entstehen. Durch Auskochen mit Königswasser, Salzsäure und dest. Wasser werden die Trägersubstanzen zuvor sorgfältig gereinigt. — 7. 100 g Bimsstein werden durch wiederholtes Evakuieren mit konz. Aluminiumsulfat-Lösung getränkt. Das Material wird bei dunkler Rotglut im Luftstrom geglüht.

Die in der Patentschrift angegebenen Ergebnisse lassen sich nicht bestätigen. Bei der empfohlenen Temperatur von 635° enthalten Kondensat wie Reaktionsgase übelriechende schwefelhaltige Produkte. Die Keten-Ausbeute ist gering. Versuche bei niedrigen Temperaturen führten gleichfalls nicht zu nennenswerten Ausbeuten. Der Kontakt enthält nach beendetem Versuch nur wenig gebundene Schwefelsäure. Der Hauptanteil des Schwefels ist mit den Reaktionsprodukten in Reaktion getreten. — Das gleiche gilt für die Kontaksubstanzen, welche gemäß den Angaben des Patentes durch Versetzen von Portlandzement mit heißer 20-proz. Schwefelsäure erhalten werden. — Bessere Ergebnisse werden beobachtet, wenn man die Trägersubstanzen mit verdünnteren, 29- bzw. 10-proz. Sulfatlösungen tränkt. Die Herstellung erfolgte auf dem unter 7. beschriebenen Wege. Die Versuche sind unter Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Kontaksubstanz	t °	verdampft. Aceton in ccm/Min.	verdampft.Aceton zersetzt. Aceton	Keten- Ausbeute in %
8. Asbest mit 20-proz. MgSO ₄ -Lsg. . .	660	3.80	2.5:1	22.73
9. Asbest mit 20-proz. MnSO ₄ -Lsg. . .	700	5.20	4:1	37.00
10. Asbest mit 10-proz. MgSO ₄ - und MnSO ₄ -Lösung	655	3.80	4:1	38.10
11. Asbest mit 20-proz. Cr ₂ (SO ₄) ₃ - Lösung	660	4.20	5:1	35.60
12. Bimsstein mit 10-proz. Lösung von MgSO ₄ , MnSO ₄ , Cr ₂ (SO ₄) ₃	635	2.30	18:1	54.50
13. Bimsstein mit 10-proz. Al ₂ (SO ₄) ₃ - Lösung	604	3.10	7:1	55.45

⁹⁾ Willstätter, B. 56, 149 [1923].

Im Verlaufe der ersten Versuche wird stets eine starke Bildung schwefelhaltiger Produkte beobachtet. Das Einarbeiten des Kontaktes erfolgt sehr schnell. Jedoch sind die Umsatzgeschwindigkeiten sehr verschieden. Der Mischkatalysator Nr. 12 aus MgSO_4 , MnSO_4 und $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ zeigt die geringste Reaktionsgeschwindigkeit. Zur Erzielung einer guten Ausbeute muß die Menge des verdampften Acetons das 18-fache der zersetzten Menge betragen. Nach dem Versuche enthalten alle Kontakte nur wenig gebundene Schwefelsäure. Entgegen den Angaben der Patentschrift wird beobachtet, daß die Wirkung des Kontaktes bei geringerer Konzentration der Zusatzstoffe besser ist. Dieser Befund wird bestätigt durch Verwendung des Katalysators 14, welcher aus Bimsstein mit nur 2-proz. Aluminiumsulfat-Lösung hergestellt wurde. Bei einer Temperatur von 465° wurden 54% Ketene erhalten. Das Umsatzverhältnis betrug 20 : 1.

15. Die besten Ergebnisse liefert der aus Vanadinpentoxyd bestehende Kontakt¹⁰⁾. Sorgfältig gereinigter Bimsstein wird mit 2-proz. Vanadinsulfat-Lösung getränkt. Die hellblau gefärbten Bimssteinstücke nehmen bei 600° rotbraune Färbung an. Das Sulfat geht schon bei 350° in V_2O_5 über. Die mit dieser Kontaktsubstanz erzielten Ergebnisse enthält Tabelle 5 und 6.

Tabelle 5. Kontaktsubstanz: V_2O_5 auf Bimsstein (aus 2-proz. Vanadinsulfat-Lösung durch Glühen erzeugt).

t°	Dauer in Min.	Angew. Aceton in g	Umgesetzt. Aceton in g	Durchsatz pro Min. in ccm	Keten- Ausbeute in %	Durchsatz/Min. Zersetzung/Min.
650	40	90.91	6.40	2.87	45.25	14:1
670	120	84.74	24.25	3.20	50.60	15:1
680	82	90.49	24.25	3.27	72.05	11:1
705	99	90.37	38.35	3.46	54.50	7:1
695	106	89.73	34.04	4.36	54.20	11:1
700	99	91.31	43.16	3.39	54.35	6:1
670	115	88.64	22.34	3.52	74.00	14:1
665	102	90.05	30.51	3.08	51.60	8:1
645	180	89.88	50.73	3.80	48.20	11:1
660	76	90.69	14.51	3.82	64.90	16:1

Tabelle 6. Kontaktsubstanz: V_2O_5 auf Bimsstein (aus 5-proz. Vanadinsulfat-Lösung durch Glühen erzeugt).

665	82	89.84	7.88	2.24	54.15	23:1
690	59	89.12	11.31	3.60	52.10	18:1
675	62	89.98	8.58	3.55	41.20	18:1
680	37	90.35	5.40	3.10	71.00	16:1
680	27	90.70	4.15	4.20	77.00	22:1

16. Ein ähnlicher Katalysator wurde hergestellt, indem das auf Bimsstein aufgebraute Vanadinsulfat in feuchtem Zustande mit gasförmigem NH_3 umgesetzt wurde. Das auf dem Bimsstein gefällte V_2O_5 wird getrocknet und bei dunkler Rotglut geglüht. Die mit diesem Kontakt erzielten Ausbeuten enthält Tabelle 7.

¹⁰⁾ s. Dtsch. Reichs.-Pat. 536423.

Tabelle 7. Kontaktsubstanz: V_2O_5 auf Bimsstein (mit NH_3 gefällt).

t°	Dauer in Min.	Angew. Aceton in g	Umgesetzt. Aceton in g	Durchsatz pro Min. in ccm	Keten- Ausbeute in %	Durchsatz/Min. Zersetzung/Min.
625	67	89.24	7.25	2.75	29.33	20:1
635	94	91.60	4.30	3.31	35.50	58:1
645	106	89.96	6.43	4.06	41.70	55:1
655	116	89.31	6.45	4.18	60.90	60:1
650	125	90.18	9.57	4.75	50.70	50:1
675	94	90.76	10.08	4.78	54.20	35:1
665	95	90.81	9.95	3.70	61.50	28:1
680	29	89.72	5.66	7.10	67.35	29:1
670	72	87.71	6.63	4.62	65.20	40:1

Bei gleicher chemischer Zusammensetzung liefern die drei aus Vanadin-oxd bestehenden Katalysatoren annähernd gleiche Ausbeuten. Das Maximum der Ausbeute liegt bei 77%. Hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit jedoch unterscheiden sich die Kontaktsubstanzen bedeutend. Der Umsatz ist bei dem durch Glühen aus Sulfat entstandenen Vanadinpentoxyd annähernd 4-mal größer als bei den Versuchen unter Verwendung des mit Ammoniak gefällten V_2O_5 .

17. Bimssteinstücke werden mit 5-proz. Thornitrat-Lösung¹¹⁾ getränkt. Mittels Ammoniak wurde $Th(OH)_4$ gefällt und dieses durch Glühen in ThO_2 übergeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8. Kontaktsubstanz: ThO_2 auf Bimsstein.

t°	Dauer in Min.	Angew. Aceton in g	Umgesetzt. Aceton in g	Durchsatz pro Min. in ccm	Keten- Ausbeute in %	Durchsatz/Min. Zersetzung/Min.
675	29	90.10	10.61	3.92	27.42	8:1
675	87	90.12	31.00	3.26	28.22	7:1
690	45	89.74	12.23	4.54	68.10	13:1
690	48	90.29	12.14	4.40	60.50	14:1
655	60	90.80	7.91	3.48	42.10	20:1
700	63	89.75	15.96	3.00	58.10	9:1

18. Bimsstein wurde mit 12.5-proz. Cernitrat-Lösung¹¹⁾ getränkt. Durch Überleiten von Ammoniak wird das Hydroxyd gefällt und durch Trocknen und Glühen in CeO_2 übergeführt. (Tabelle 9.)

Tabelle 9. Kontaktsubstanz: CeO_2 auf Bimsstein.

t°	Dauer in Min.	Angew. Aceton in g	Umgesetzt. Aceton in g	Durchsatz pro Min. in ccm	Keten- Ausbeute in %	Durchsatz/Min. Zersetzung/Min.
640	110	91.51	7.35	2.82	48.50	34:1
650	74	89.92	8.31	2.77	58.50	19:1
680	76	89.81	19.14	4.21	58.50	13:1
660	82	91.72	14.36	4.00	52.80	18:1
670	85	91.11	15.66	3.72	53.10	16:1
695	25	88.80	9.10	4.50	61.45	10:1
705	67	89.81	22.39	4.55	59.00	10:1
710	73	91.56	25.64	4.00	52.40	9:1

¹¹⁾ s. hierzu Dtsch. Reichs-Pat. 536423.

19. Ein Kontakt, der durch Fällung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ auf Bimsstein und anschließendes Glühen hergestellt war, ergab keine günstigen Ausbeuten.

20. Wesentlich besser verhielt sich der aus Aluminiumcarbid¹¹⁾ bestehende Katalysator. 1.5 g Al_4C_3 wurden in 60 ccm absol. Alkohol suspendiert. Mit dieser Suspension wurde der Bimsstein getränkt. Anschließend wurde bei 80° getrocknet und schwach geglüht. Die Versuchsergebnisse enthält Tabelle 10.

Tabelle 10. Kontaktsubstanz: Al_4C_3 auf Bimsstein.

t °	Dauer in Min.	Angew. Aceton in g	Umgesetzt. Aceton in g	Durchsatz pro Min. in ccm	Keten- Ausbeute in %	Durchsatz/Min. Zersetzung/Min.
630	68	91.45	9.53	3.22	37.65	18:1
650	91	91.30	16.02	3.61	57.15	16:1
675	47	90.93	10.35	5.00	62.60	19:1
685	103	91.05	25.37	5.40	47.70	17:1
665	83	88.48	7.34	4.30	57.50	40:1
635	74	91.73	8.70	3.38	36.20	29:1
645	75	92.38	6.74	2.65	41.80	23:1
670	109	90.53	20.12	3.27	55.10	14:1
675	85	90.48	8.80	2.43	64.80	14:1
665	79	91.49	10.50	2.70	55.25	16:1
695	70	90.54	18.95	3.02	54.00	9:1
620	80	90.73	6.55	2.67	31.10	26:1
705	57	90.88	22.96	3.28	50.75	7:1

Kontakt Nr. 20 bewirkt im Verhältnis zu den übrigen Katalysatoren die gleichmäßigste Reaktion. 13 Versuche konnten mit gleichmäßiger Ausbeute vorgenommen werden, während nur einmal, nach dem 6. Versuch, das Abtrennen von abgeschiedenem Kohlenstoff im Luftstrom erforderlich wurde. Am Ende der Versuchsreihe ist die Kohlenstoff-Abscheidung nach wie vor gering.

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß bei Verwendung geeigneter Katalysatoren — am wirksamsten haben sich Kontakte mit V_2O_5 , ThO_2 , CeO_2 und Al_4C_3 erwiesen — die Ausbeute der Keten-Spaltung auf ungefähr 75% gesteigert werden kann. Alle benutzten Kontaktsubstanzen erfordern eine Zeit des „Einarbeitens“, bevor sie das Maximum des Umsatzes zu erreichen gestatten. Diese allmähliche Verbesserung des Kontaktes kann darauf zurückgeführt werden, daß anfänglich geringe Mengen Eisen im Bimsstein die Qualität des Kontaktes beeinträchtigen. Das entstehende Kohlenoxyd entfernt dieses Eisen als Eisencarbonyl. Die Alterungs-Erscheinungen der Kontaktsubstanzen, welche auf Kohlenstoff-Abscheidung zurückgeführt werden, können durch Reaktivieren im Luftstrom beseitigt werden.

In Abbildung 2 ist für die besten Kontaktsubstanzen die Keten-Ausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen worden. Das Optimum der Reaktions-Temperatur liegt in allen Fällen zwischen 670° und 680° .

Die weitere Steigerung der Ausbeute an Keten wird dadurch erschwert, daß bei größeren Keten-Konzentrationen die Zerfalls-Erscheinungen stärker

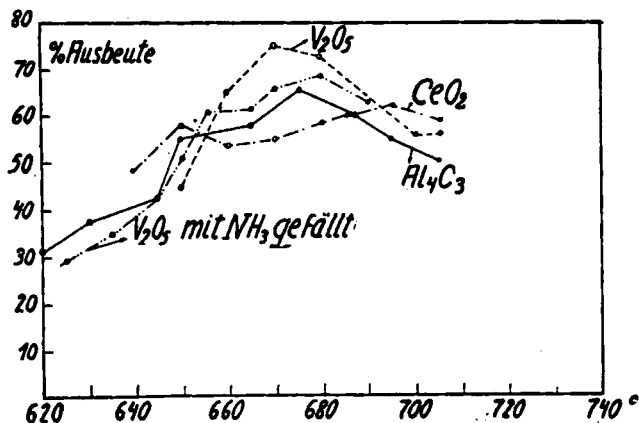


Fig. 2.

Keten-Ausbeute in Abhängigkeit von der Reaktions-Temperatur.

werden. Diese können nur dadurch zurückgedrängt werden, daß man einen großen Aceton-Überschuß durchsetzt, der das gebildete Keten vor weiterem Zerfall schützt. Eine weitere Verlustquelle liegt in der Neigung des Ketens, sich zu polymerisieren. Das rekondensierte Aceton enthält stets merkbare Anteile an Polymerisat, die beim abermaligen Verdampfen einen harzartigen Rückstand bilden. Errechnet man aus dem Methan-Gehalt der Reaktionsgase die Menge des gebildeten Ketens nach der Gleichung: $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 = \text{CH}_2\cdot\text{CO} + \text{CH}_4$, so ist die auf diesem Wege errechnete Keten-Ausbeute um ca. 10% höher als die durch Titration mit Lauge ermittelte. Dieser Verlust ist auf die Bildung von Polymerisationsprodukten zurückzuführen.

217. Hermann Leuchs, Gustav Schlempp und Walter Baur: Die Beziehung der Brucin- zu den Strychnin-sulfonsäuren; Oxy- dation von quartären Bruciniumsalzen. (Über Strychnos-Alkaloide, LXVII. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 6. Juni 1932.)

Vor 24 Jahren ist ein eigenartiges Verfahren¹⁾ beschrieben worden, nach dem man Strychnin und Brucin sulfonieren kann. Es besteht in der Einwirkung von schwefliger Säure auf die Alkaloide bei Gegenwart von Mangandioxyd und liefert in quantitativer Ausbeute ein Gemisch von Isomeren. Daraus konnten beim Brucin 4 Stoffe $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ (I–IV), beim Strychnin 3 Säuren $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ (I–III) und ein Hydrat davon

¹⁾ H. Leuchs u. W. Schneider, B. **41**, 4393 [1908], **42**, 2681 [1909], **45**, 3686 [1912]; H. Leuchs u. W. Geiger, B. **42**, 3067 [1909], **44**, 3049 [1911].