

#### 411. Wilhelm Treibs und Harry Schmidt: Zur katalytischen Dehydrierung hydro-aromatischer Verbindungen.

[Aus d. Zentrallaborat. d. Akt.-Ges. Lignose.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1927.)

Sabatier und Senderens<sup>1)</sup> haben in ihren berühmten Arbeiten gezeigt, daß die katalytische Hydrierung ungesättigter Verbindungen eine umkehrbare Reaktion ist. Beim Überschreiten der Hydrierungs-Temperatur wird der Wasserstoff wieder abgespalten. Die Dehydrierungsprodukte sind jedoch nicht immer einheitlich. So verhalten sich nach den Untersuchungen Zelinskys<sup>2)</sup> die vollkommen gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe bei der Dehydrierung mit Pd anders als die ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Die ersten unterliegen einer „reversiblen“ Katalyse: z. B. Cyclohexan  $\rightleftharpoons$  Benzol + Wasserstoff, während bei den letzteren die Katalyse „irreversibel“ verläuft: z. B. Cyclohexen  $\rightarrow$  Cyclohexan + Benzol.

Die Art und die Beschaffenheit des Katalysators spielen bei der Dehydrierung eine nicht minder große Rolle wie bei der Hydrierung. Zelinsky verwandte mit gutem Erfolge platinisierte oder palladiinierte Asbest. Nickel eignet sich nach Sabatier und Senderens zur Dehydrierung nur wenig, da bei den verhältnismäßig hohen Temperaturen, wo es wirksam wird, leicht eine Zersplitterung des Moleküls eintritt.

Relativ wenig untersucht ist die katalytische Wasserstoff-Abspaltung hydro-aromatischer Oxy- und Oxoverbindungen, speziell der empfindlichen Terpen-Derivate. Sabatier und Gaudion<sup>3)</sup> erhitzten Pulegon bei 350° in Gegenwart von viel Wasserstoff und eines Nickel-Katalysators und erhielten Thymol und *m*-Kresol. Eucalyptol, Terpin und Terpineol gingen unter gleichzeitiger Dehydrierung und Dehydratisierung in Cymol über. Während diese Forscher bei verhältnismäßig hohen Temperaturen neben der Dehydrierung auch bereits tiefergehende Veränderung des Moleküls erhielten, fanden wir im Gegensatz hierzu, daß sich analoge Terpen-Derivate mit Kupfer- oder Nickel-Katalysatoren bereits bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes des betreffenden Öles (ca. 200°) dehydrieren lassen. Da bei den angewandten Temperaturen diese Katalysatoren noch hydrierende Eigenschaften haben, entstehen neben den dehydrierten — je nach den Versuchsbedingungen in wechselnder Menge — hydrierte Körper. Der Hydrierungsvorgang ist von der Konzentration des entstandenen Wasserstoffs abhängig. Infolgedessen wurde, wie unsere Versuche bestätigten, die Menge des sekundär entstehenden Hydrierungsproduktes durch Verdünnen und Wegführen des Wasserstoffs mittels eines indifferenten Gases stark vermindert. Der scheinbar unseren Ergebnissen widersprechende Befund Zelinskys, daß aus einfach ungesättigten Verbindungen unter dem Einfluß eines Palladium-Katalysators ein Gemisch gleicher analytischer Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial entsteht, dürfte nur für die von ihm gewählten Bedingungen,

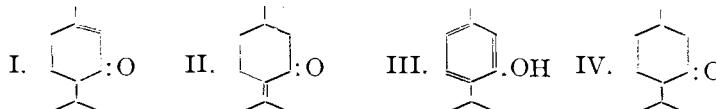
<sup>1)</sup> Eine ausführliche Zusammenstellung der Literatur über die katalytische Dehydrierung findet sich im Buche von P. Sabatier, „Die Katalyse“, 2. Aufl., S. 188 und 368.

<sup>2)</sup> B. 44, 3124 [1912], 45, 3678 [1913], 56, 1249, 787, 1723 [1923], 57, 150, 667 [1924], 60, 1096 [1927].

<sup>3)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 168, 670 [1919].

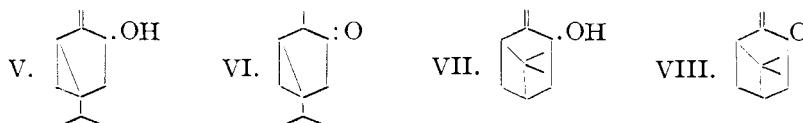
nämlich: äußerst langsames Durchleiten in einem schwachen Kohlensäure-Strom zutreffen.

Unsere Versuche ergaben weiterhin, daß der Dehydrierungsprozeß bei den ungesättigten Oxy- und Oxoverbindungen der Terpen-Reihe leichter und bei niedrigeren Temperaturen eintritt, als bei den entsprechenden gesättigten Verbindungen. So konnten Piperiton (I<sup>1</sup>-Menthon-3) (I) und Pulegon (II) bereits bei 200° in Thymol (III) und Menthon (IV) übergeführt werden, während sich Menthon oder auch Thujon bei diesen Temperaturen kaum veränderten<sup>4)</sup>.

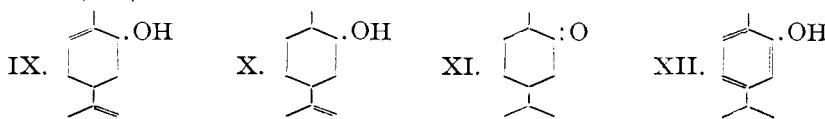


Menthol und Neo-menthol ergaben, bei 280° über unseren Nickel- oder Kupfer-Katalysator geleitet, hauptsächlich Menthon und Thymol. Je niedriger die Temperatur gehalten wurde, desto mehr entstand vom Keton und desto weniger vom Benzol-Derivat. Fenchylalkohol, der nicht mehr als eigentliche hydro-aromatische Verbindung anzusprechen ist, lieferte bei der Dehydrierung mit Nickel- oder Kupfer-Katalysator ausschließlich Fenchon.

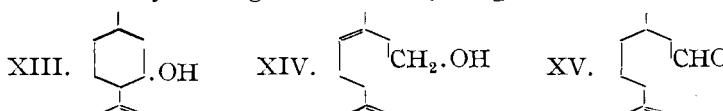
Von dem eben beschriebenen Verhalten der gesättigten und ungesättigten hydro-aromatischen Ketone wich das Verhalten der ungesättigten hydro-aromatischen Alkohole insofern ab, als hierbei das entsprechende gesättigte Keton<sup>5)</sup> meist als Hauptprodukt entstand. So ging Sabinol (V) bei der Destillation über Kupfer (280°) fast quantitativ in Thujon (VI) über; Pinocarveol (VII) gab Pinocamphon (VIII). Aus Carveol (IX) und Di-



hydro-carveol (X) bildeten sich Tetrahydro-carvon (XI) und Carvacrol (XII):



Isopulegol (XIII) gab Menthon (IV) und Thymol (III); aus Geraniol (XIV), einem ungesättigten aliphatischen Terpenalkohol, wurde bei gleicher Behandlung, abweichend von den Angaben Bouveaults<sup>6)</sup>, der daraus durch Dehydrierung Citral erhielt, lediglich Citronellal (XV) er-



<sup>4)</sup> Ein Verfahren zur katalytischen Dehydrierung von Piperiton ist zum Patent angemeldet.

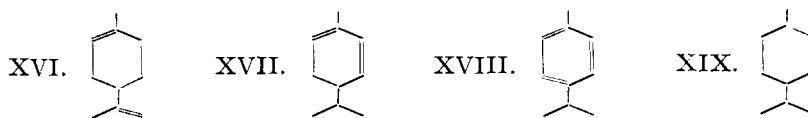
<sup>5)</sup> vergl. hierzu: R. Douris, „Über die Hydrierung sekundärer  $\alpha$ -Äthylenalkohole in Gegenwart von Nickel“, Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 55 [1913].

<sup>6)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **3**, 119 [1908].

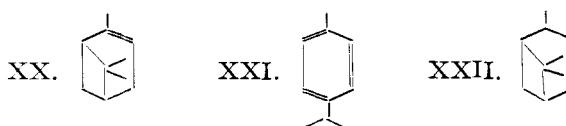
halten; aus Citronellol entstand unter Wasserstoff-Abspaltung ebenfalls Citronellal<sup>7)</sup>. Eine geringe Wasser-Abspaltung, die aber durch Arbeiten im Vakuum herabgesetzt werden kann, war bei der Empfindlichkeit dieser Alkohole nicht zu vermeiden.

Die analoge Dehydrierung ungesättigter Terpen-Kohlenwasserstoffe unter den von uns gewählten milden Bedingungen erschien wenig aussichtsreich. Sabatier und Gaudion<sup>8)</sup> hatten nämlich festgestellt, daß zur Dehydrierung solcher Verbindungen hohe Temperaturen und die Gegenwart eines großen Wasserstoff-Überschusses nötig sind. Trotzdem erhielten wir dieselben Resultate wie bei den sauerstoff-haltigen Terpen-Derivaten, indem sich wiederum Benzol-Kohlenwasserstoffe und vollkommen hydrierte Verbindungen bildeten.

Limonen (XVI) und Phellandren (XVII) gaben Cymol (XVIII) und Menthان (XIX):



Aus Pinen (XX) entstand Cymol (XXI) und Pinan (XXII):



Unsere Nickel- und Kupfer-Katalysatoren hatten also die analoge Wirkung wie der Palladium-Asbest Zelinsky (l. c.).

### Beschreibung der Versuche.

Apparatur: Die Dehydrierungen wurden in einem 70 cm langen (Durchmesser 1.6 cm), schwer schmelzbaren Glasrohre, das zu 40 cm mit der Katalysatormasse beschickt war, vorgenommen. Als Heizquelle diente ein Heraeus-Ofen, der durch einen selbsttätigen Regler konstante Temperaturen ermöglichte. Mit Hilfe eines Thermo-elements konnte auch während der Reaktion die Temperatur genau gemessen werden. Die Temperatur betrug durchweg 280°. Analoge Versuche bei 200° wurden in einem Autoklaven mit Rührvorrichtung ausgeführt<sup>8a)</sup>.

Im Verlaufe einer halben Stunde wurden je 25 g der angewandten Substanz durch das mit Kupfer- oder Nickel-Katalysator gefüllte Rohr — für jeden Versuch wurde frischer Katalysator verwandt — geschickt.

Die Reaktionsprodukte waren farblose oder schwach gelbliche Öle, die bereits durch ihren Geruch und ihre physikalischen Konstanten eine auffallende Veränderung verrieten.

<sup>7)</sup> Der zu diesem Versuche verwandte Kupfer-Katalysator war aus Kupfernitrat dargestellt worden, während für alle anderen Versuche Kupferacetat verwandt worden war.

<sup>8)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **168**, 670 [1919].

<sup>8a)</sup> Neuerliche Versuche ergaben, daß in manchen Fällen, wie z. B. beim Piperiton, die Dehydrierung auch durch einfaches Erhitzen zum Sieden zusammen mit dem Katalysator ausgeführt werden kann.

### Darstellung der Katalysatoren.

a) Nickel-Katalysator: 40 g Nickelformiat<sup>9)</sup> von E. de Haen oder frisch gefälltes Nickelcarbonat wurden mit 20 g gut gereinigten, erbsengroßen Bimssteinstücken und etwas Wasser zu einer Paste verrührt und der Katalysator so lange (ca.  $\frac{1}{2}$  Stde.) bei 200—280° im Wasserstoffstrom erhitzt, bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde.

b) Kupfer-Katalysator<sup>10)</sup>: Eine heiße wäßrige Lösung von 20 g neutralem Kupferacetat von Merck wurde mit überschüssiger konz. Natronlauge heiß gefällt. Das 3—4-mal gewaschene Kupferhydroxyd wurde auf dem Wasserbade bis zu einer weichen Paste eingetrocknet, dann in Kupferdrahtnetz-Spiralen eingewickelt und so lange (ca. 2 Stdn.) bei 280° im Wasserstoffstrom reduziert, bis sich kein Wasser mehr bildete. Als Trägersubstanz konnte an die Stelle des Bimssteins oder der Kupferspiralen mit gleichem Erfolg gut gereinigte Asbestwolle treten.

### Beispiele.

#### a) Ungesättigte und gesättigte Ketone.

25 g über die neutrale Sulfit-Verbindung aus Eucalyptusöl Dives abgeschiedenes Piperiton ( $d_{20}^{20}$  0.934, Sdp. 236°) ergaben nach einmaliger Destillation über Nickel bei 280° ein farbloses, wasserklares Öl mit kräftigem Thymol-Geruch: Sdp. 210—235°,  $d_{20}^{20}$  0.940, Phenol-Gehalt 45% (im Cassia-Kolben mit 5-proz. Natronlauge bestimmt). Das Thymol wurde fest (Schmp. 50°). Nach Entfernung des Thymols und Abbau des indifferenten Öls mit eiskalter Permanganat-Lösung blieben 8 g *inakt.* Menthon zurück. Sdp. 210—212°;  $d_{20}^{20}$  0.895; Schmp. des Semicarbazons: 207—210°.

Verwendet man bei der Dehydrierung nicht über die Sulfit-Verbindung abgeschiedenes Piperiton, sondern eine Mittelfaktion von Eucalyptusöl Dives ( $d_{20}^{20} = 0.933$ ;  $\alpha_D = -47^\circ$ ), so zeigt das Reaktionsprodukt prachtvoll indigoblaue Farbe, deren Ursache ein noch darin enthaltener, unbekannter Bestandteil sein dürfte.

Zu ganz ähnlichen Ergebnissen führten die Dehydrierungsversuche im Reaktionsrohr mit Kupfer bei 280° und im Rührgefäß mit Nickel bei 200°.

Pulegon (Sdp. 221—222°,  $d_{20}^{20}$  0.936,  $\alpha_D + 22^\circ$ ), das durch fraktionierte Destillation des Poleyöls gewonnen war, ergab nach dem Überleiten über Kupfer oder Nickel bei 280° oder bei Dehydrierung mit Nickel bei 200° im Rührgefäß ein wasserklares Reaktionsprodukt:  $d_{20}^{20}$  0.933;  $\alpha_D + 7.9^\circ$ ; Thymol-Gehalt 30%. Aus dem vom Thymol befreiten Öl ( $d_{20}^{20}$  0.917;  $\alpha_D + 6.5^\circ$ ) wurden mit Permanganat-Lösung die ungesättigten Anteile entfernt. Das beständige Öl war Menthon (Gemisch von *l*-Menthon und *d*-Isomenthon), Sdp. 210—212°,  $d_{20}^{20}$  0.898,  $\alpha_D + 6.2^\circ$ . Das Reaktionsprodukt bestand also aus 30% Thymol, 30% Menthon, 40% unverändertem Pulegon.

*d*-Isomenthon<sup>11)</sup> (durch Hydrierung von Piperiton erhalten, Sdp. 212°;  $d_{20}^{20}$  0.900;  $\alpha_D + 64^\circ$ ) ergab nach der Dehydrierung mit Kupfer oder Nickel bei 280° ein farbloses Öl: Sdp. 212—233°;  $d_{20}^{20}$  0.916;  $\alpha_D + 7.8^\circ$ ; 18% Thymol.

*d*-Isomenthon wurde beim Erhitzen mit Nickel im Rührgefäß auf 200° unverändert zurückgewonnen; die Drehung war jedoch auf + 12° zurückgegangen.

Auch Tanaceton ( $d_{20}^{20}$  0.913;  $\alpha_D + 66.80^\circ$ ; Sdp. 200—201°) wurde durch Erhitzen mit dem Nickel-Katalysator auf 200° im Rührgefäß kaum verändert. Durch Destillation über Nickel-Katalysator bei 280° wurde ein

<sup>9)</sup> vergl. H. Wimmer, Dtsch. Reichs-Pat. 300225.

<sup>10)</sup> Zur Wirkungsweise der Kupfer-Katalysatoren vergl. T. Hara, C. 1926, II 2657.

<sup>11)</sup> vergl. Komatsu und Kurata, C. 1926, I 1403.

farbloses Öl erhalten:  $d^{20}$  0.924;  $\alpha_D + 17.8^\circ$ ; Sdp. 200–230°; 15% Carvacrol. Das Reaktionsprodukt enthielt noch unverändertes Ausgangsmaterial und etwas Carvotanaceton.

Die Dehydrierung von Cyclohexanon<sup>12)</sup> mit Nickel bei 280° lieferte 50% Phenol.

b) Gesättigte und ungesättigte Alkohole.

Cyclohexanol gab mit Nickel oder Kupfer bei 280° ein leicht bewegliches, nach Cyclohexanon riechendes Öl: Sdp. 156–164°;  $d^{20}$  0.949. Nach Befreiung von ca. 50% alkoholischer und phenolischer Anteile über die gut krystallisierenden Borsäure-ester<sup>13)</sup> zeigte das restliche Öl die Konstanten des Cyclohexanons: Sdp. 157–159°;  $d^{20}$  0.948.

Isopulegol<sup>14)</sup> (Sdp. 214°;  $d^{20}$  0.911;  $\alpha_D - 1.1^\circ$ ), mit Kupfer bei 280° dehydriert, führte zu einem farblosen, stark nach Thymol riechenden Öl: Sdp. 210–232°;  $d^{20}$  0.925;  $\alpha_D + 7.5^\circ$ ; Thymol-Gehalt 35%. (Schmp. des Thymols 50°.) Nach Entfernung von Thymol mit Natronlauge und Destillation über wenig Borsäure zeigte das indifferenten Öl die Konstanten: Sdp. 210–213°;  $d^{20}$  0.900;  $\alpha_D + 24^\circ$ ; Schmp. des Semicarbazons: 160° (Gemisch von *l*-Menthon- und *d*-Isomenthon-Semicarbazons). Beim Erhitzen mit Nickel trat eine beträchtliche Wasser-Abspaltung ein.

*l*-Menthol<sup>15)</sup> (Sdp. 216°; Schmp. 42–43°;  $\alpha_D - 44^\circ$ ), über den Nickel- oder Kupfer-Katalysator bei 280° geleitet, gab ein farbloses, dickflüssiges Destillat: Sdp. 212–233°;  $d^{20}$  0.917;  $\alpha_D - 7.5^\circ$ ; 20% Thymol. Nachdem die alkoholischen und phenolischen Anteile über die Borsäure-ester abgetrennt waren, blieb als indifferentes Öl ein Gemisch von *l*-Menthon und *d*-Isomenthon zurück: Sdp. 210–212°;  $d^{20}$  0.900°;  $\alpha_D - 7.9^\circ$ .

Mit *d*-Neo-menthol<sup>16)</sup> (Sdp. 212°;  $d^{20}$  0.900;  $\alpha_D + 17.5^\circ$ ) wurde ein sehr ähnliches Ergebnis erzielt.

Dihydro-carveol<sup>17)</sup> (Sdp. 224–225°;  $d^{20}$  0.928;  $\alpha_D + 26^\circ$ ) lieferte, über Nickel bei 280° destilliert, ein gelbliches Öl: Sdp. 220–236°;  $d^{20}$  0.935;  $\alpha_D + 1.8^\circ$ ; 32% Carvacrol. Das Carvacrol wurde mit Natronlauge entfernt und das indifferenten Öl durch Destillieren über einer geringen Menge Borsäure von noch vorhandenem Dihydro-carveol befreit. Es blieb Tetrahydro-carvon übrig: Sdp. 220–222°;  $d^{22}$  0.904;  $\alpha_D - 5.30^\circ$ ; Schmp. des Semicarbazons: 186°.

Die Dehydrierung von Dihydro-carveol mit Kupfer in einem starken Kohlensäure-Strom lieferte 55% Carvacrol (Sdp. 236–238°;  $d^{20}$  0.976; Schmp. des Phenyl-urethans: 140°). Das entweichende Gas enthielt beträchtliche Mengen Wasserstoff.

<sup>12)</sup> vergl. Skita und Ritter, B. 44, 968 [1911]; Sabatier, Compt. rend. Acad. Sciences 137, 240 [1903].

<sup>13)</sup> vergl. O. Zeitschel, Franz. Pat. 601935.

<sup>14)</sup> Isopulegol wurde durch Erhitzen von Citronellal auf höhere Temperaturen (350°) und Abscheiden von unverändertem Ausgangsmaterial durch Veresterung mit Borsäure gewonnen.

<sup>15)</sup> vergl. Brunel, Compt. rend. Acad. Sciences 150, 1529; T. Hara, C. 1926, II 2657.

<sup>16)</sup> Aus *l*-Menthon, Isopropylalkohol und Al-Isopropylat dargestellt; vergl. O. Zeitschel und H. Schmidt, B. 59, 2298 [1926].

<sup>17)</sup> Aus Carvon durch Reduktion mit Natrium und Alkohol dargestellt.

Aus Carveol<sup>18)</sup> (Sdp. 228°;  $d^{20}$  0.950) entstand bei der Destillation über Kupfer bei 280° ein farbloses, schwach kümmel-artig riechendes Öl: Sdp. 221–235°;  $d^{20}$  0.930; Phenol-Gehalt 25 %. Aus dem Reaktionsprodukt wurde Tetrahydro-carvon abgeschieden: Sdp. 221–222°;  $d^{20}$  0.904; Schmp. des Semicarbazons: 186°.

Sabinol<sup>19)</sup> (Sdp. 214–215°;  $d^{20}$  0.9455;  $\alpha_D$  + 7.9°) lieferte, mit Kupfer oder Nickel bei 280° dehydriert, ein dünnflüssiges, farbloses Öl, das im Geruch vom Ausgangsmaterial stark abwich: Sdp. 200–220°;  $d^{20}$  0.917;  $\alpha_D$  + 21°; Phenol-Gehalt 4 %; Acetyl-Verseifungszahl = 35.

Zur Prüfung auf ungesättigte Ketone wurde das gesamte Reaktionsprodukt (25 g) 15 Stdn. mit neutraler Sulfit-Lösung geschüttelt. Aus der Sulfit-Lösung konnte mit Wasserdampf sehr wenig (etwa 0.5 g) eines carvon-artig riechenden Öls abgeblasen werden, das leicht ein krystallisiertes Semicarbazon bildete; Schmp. 165° (unscharf). Es dürfte sich um das Carvotanaceton-Semicarbazon handeln.

Das von der Sulfit-Lösung abgetrennte Öl wurde bei 80–100 mm Vakuum über 0.5 g Borsäure destilliert, zwecks Veresterung und Entfernung der alkoholischen und phenolischen Anteile. Das gegen Borsäure indifferenten Öl war vollkommen farblos, gegen kalte verd. Permanganat-Lösung ziemlich beständig und roch ausgesprochen nach Thuujon: Sdp. 200–201°;  $d^{20}$  0.911;  $\alpha_D$  + 21.9° (Analyse stimmte auf die Formel  $C_{10}H_{16}O$ ); das Oxim blieb flüssig (Die Analyse gab auf  $C_{10}H_{16}$ : N.OH stimmende Werte).

Die Drehung des Reaktionsproduktes, sowie das flüssige Oxim deuten auf ein Gemisch der beiden stereoisomeren  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thuujone.

Pinocarveol<sup>20)</sup> (Sdp. 210–211°;  $d^{20}$  0.972;  $\alpha_D$  – 47.66°; Schmp. des Phenyl-urethans: 82–84°) führte, bei 280° über Kupfer geleitet, zu einem farblosen, leicht beweglichen Öl mit vollkommen verändertem Geruch:  $d^{20}$  0.940;  $\alpha_D$  + 2.3°. Keine Phenole. Nach der Destillation über wenig Borsäure und Abtrennen eines geringen Vorlaufes resultierte ein Öl mit folgenden Konstanten: Sdp. 209–210°;  $d^{20}$  0.949;  $\alpha_D$  + 8.40° (Analyse stimmt auf  $C_{10}H_{16}O$ ). Schmp. des Semicarbazons: 227°; das Oxim blieb flüssig. Der Geruch des gegen kalte Permanganat-Lösung beständigen Öls ist campher- und terpentin-artig. Zweifellos liegt Pinocamphon vor.

Geraniol (Sdp. 230°;  $d^{20}$  880) ergab, über Kupfer bei 280° destilliert, ein leicht bewegliches, gelbliches Öl mit ausgesprochenem Citronellal-Geruch:  $d^{20}$  0.861. Nach der Destillation über 0.5 g Borsäure bei 80 mm Vakuum wurde ein wasserhelles Öl gewonnen, dessen Konstanten auf Citronellal stimmten: Sdp. 203–210°;  $d^{20}$  0.852. Das gleiche Resultat gab Citronellol. Der freiwerdende Wasserstoff wirkte auffallenderweise nicht hydrierend, sondern entwich gasförmig.

### c) Ungesättigte Terpen-Kohlenwasserstoffe.

Das aus Limonen (Sdp. 175–177°;  $d^{20}$  0.845;  $\alpha_D$  + 99.2°) durch Destillation über den Nickel-Katalysator bei 280° erhaltene Öl roch nach

<sup>18)</sup> Dargestellt nach W. Ponndorf, Ztschr. angew. Chem. **39**, 138 [1926], durch Austausch der Oxydationsstufen von inaktivem Carvon und Isopropylalkohol mit Hilfe von Al-Isopropylat.

<sup>19)</sup> Das Sabinol wurde aus Sadebaumöl der Firma Anton Deppe Söhne über seinen schwer flüchtigen Borsäure-ester abgeschieden.

<sup>20)</sup> Das Präparat stammte von Schimmel & Co.; das Pinocarveol wurde nochmals über seinen Borsäure-ester gereinigt.

Cymol: Sdp. 168–177°;  $d^{20}$  0.849;  $\alpha_D + 6.7^\circ$ . Das Reaktionsprodukt wurde durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure von ungesättigten Terpen-Kohlenwasserstoffen befreit. Die mit Wasserdampf abgeblasenen, indifferenten Anteile (Sdp. 160–175°;  $d^{20}$  0.852;  $\alpha_D \pm 0^\circ$ ) wurden mit rauchender Schwefelsäure oder mit Nitriersäure<sup>21)</sup> behandelt, bis alles Cymol entfernt war. Es blieb ein gesättigter Kohlenwasserstoff übrig, dessen Konstanten und Analysen-Werte auf Menthan stimmten: Sdp. 161–169°;  $d^{20}$  0.801;  $\alpha_D \pm 0^\circ$ .

Die Destillation von  $\alpha$ -Phellandren aus Eucalyptusöl Dives (Sdp. 175–176°;  $d^{20}$  0.8442;  $\alpha_D - 84^\circ$ ) über Nickel führte zu einem ganz analogen Resultat.

Aus  $\alpha$ -Pinen (Sdp. 154–156°;  $d^{20}$  0.860;  $\alpha_D + 38^\circ$ ) entstand ein Destillat mit: Sdp. 154–174°;  $d^{20}$  0.859;  $\alpha_D + 8^\circ$ . Nach Zerstörung von ungesättigten hydro-aromatischen Anteilen mit konz. Schwefelsäure veränderten sich die Konstanten in: Sdp. 168–176°;  $d^{20}$  0.854;  $\alpha_D \pm 0^\circ$ . Das durch rauchende Schwefelsäure vom Benzol-Kohlenwasserstoff befreite, gesättigte Öl war seinen Konstanten nach Pinan: Sdp. 167–169°;  $d^{20}$  0.840;  $\alpha_D \pm 0^\circ$ .

#### 412. H. Ley und F. Vanheiden: Über die spektroskopische Ermittlung sehr kleiner Benzol-Mengen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1927.)

Für absorptions-spektroskopische Zwecke wurde schon vor einer Reihe von Jahren der als Lösungsmittel dienende absol. Alkohol von einer chemischen Fabrik bezogen, und es fiel auf, daß der sonst nur im äußersten Ultraviolett absorbierende Stoff von der Wellenlänge  $\lambda = 0.27 \mu$  an deutliche Banden aufwies, die sich bei näherer Prüfung als Benzol-Banden erwiesen. Auf Anfrage teilte die Fabrik mit, daß der bezogene Alkohol nach dem Verfahren von Young<sup>2)</sup> entwässert sei, welches bekanntlich darin besteht, daß man dem wasser-haltigen Alkohol, etwa dem kongruent siedenden Gemisch von ungefähr 96 % Alkohol, eine gewisse Menge Benzol zusetzt und das ternäre Gemisch fraktioniert, wobei schließlich ein wasser- und benzol-freier Alkohol übergehen soll.

Die in dem von uns untersuchten Präparat verbliebenen Benzol-Mengen waren äußerst gering, denn sie ließen sich durch chemische Reaktionen nicht mit Sicherheit nachweisen. Diese Tatsache bestimmte uns, die quantitative Ermittlung derartig kleiner Benzol-Mengen zu versuchen, was sich mit Hilfe der Absorptions-Photometrie im Ultraviolett ohne weiteres bewerkstelligen lassen mußte.

Die Grundlage der Absorptions-Photometrie bildet bekanntlich das Gesetz von Lambert-Beer, nach dem die sog. Extinktion  $\log (J_0/J)$  dem

<sup>21)</sup> vergl. O. Aschan, C. 1919, I 227.

<sup>1)</sup> Der wesentliche Inhalt dieser Mitteilung wurde gelegentlich einer Sitzung des Bezirksvereins Rheinland-Westfalen des Vereins Deutscher Chemiker in Münster 1924 vorgetragen. — Auf Messungen im hiesigen Institut bezieht sich auch die Angabe in Henle: „Anleitung für das organ.-chemische Praktikum“ (3. Aufl., S. 58), die Hr. Kollege E. Ott dem Autor der Anleitung mitgeteilt hat.

Ley.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 81, 707, 717 [1902].