

### 13. Hans Brockmann und Fritz Volpers: Zur Kenntnis der chromatographischen Adsorption, II. Mitteil.: Ein neues Verfahren zur Trennung farbloser Stoffe\*).

[Aus dem Organ.-chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 2. Mai 1946.)

Die großen Erfolge, die mit der chromatographischen Adsorption bei der Trennung farbiger Stoffe erzielt worden sind, haben immer wieder dazu angeregt, das Verfahren auch für farblose Stoffe nutzbar zu machen. Auch bei ihnen muß, wenn ausreichende Unterschiede in der Adsorption vorhanden sind, eine Zonenbildung in der Adsorptionssäule auftreten; nur bleibt sie, falls nicht fluoreszierende Stoffe vorliegen, unsichtbar. Sie erkennbar zu machen ist ein Problem, dessen Lösung der Chromatographie ein neues, weites Anwendungsgebiet erschließt.

Bisher sind bei der Adsorption farbloser Verbindungen an der Adsorptionssäule folgende Verfahren angewandt worden: 1.) Das sog. empirische Verfahren, bei dem man die Säule in einzelne Schichten zerlegt und diese auf ihren Gehalt an adsorbierten Stoffen prüft<sup>1)</sup>, 2.) Zusatz eines Indicatorfarbstoffes, der gleich stark adsorbiert wird wie eine Komponente des Gemisches und dadurch deren Zone in der Adsorptionssäule anzeigt<sup>2)</sup>, 3.) Bepinseln der aus dem Chromatogrammrohr herausgedrückten Adsorptionssäule mit einem Reagens, das mit den adsorbierten Stoffen eine Farbreaktion gibt<sup>3)</sup>, 4.) Überführung der farblosen Stoffe in farbige vor der Adsorption durch Kuppeln mit einer farbigen Komponente, z. B. Azobenzolcarbonsäure<sup>4)</sup>.

Keines dieser Verfahren bringt eine völlig befriedigende Lösung des Problems. Das empirische ist mühselig und stößt auf Schwierigkeiten, wenn, wie es häufig der Fall ist, die Zonen verbogen sind. Die drei anderen haben den Nachteil, daß sie auf bestimmte Stoffe beschränkt sind und meistens nur eine Komponente des Gemisches erkennen lassen. Beim 3. Verfahren ist außerdem zu bemängeln, daß die Entwicklung des Chromatogrammes nicht kontrolliert werden kann.

Wir haben uns daher bemüht, ein Verfahren zu finden, das allgemein anwendbar ist und vor allem die Erkennung sämtlicher Zonen ermöglicht. Das ist auf Grund folgender Überlegungen gelungen: Farbige Zonen werden dadurch sichtbar, daß sie bestimmte Wellenbereiche des eingestrahlten weißen Lichtes absorbieren. In analoger Weise erfolgt durch die Zonen farbloser Stoffe eine selektive Absorption, wenn sie mit kurzwelligem Licht bestrahlt werden. Gelingt es, diese Absorption für das Auge erkennbar zu machen, so erhält man ein Bild von der Lage der Zonen. Dies ist nun in einfacher Weise durch Verwendung eines fluoreszierenden Adsorbens möglich. Bestrahlt man eine mit Zonen farbloser Stoffe besetzte Säule eines solchen Adsorbens mit monochromatischem Ultraviolett, so absorbiert der adsorbierte Stoff einen Teil des eingestrahlten Lichtes, was zur Folge hat, daß die Fluorescenz innerhalb der

\*) Vorgetragen auf der Sitzung der Göttinger Chemischen Gesellschaft am 27. Februar 1945. I. Mitteil.: B. 74, 73 [1941].

<sup>1)</sup> Vergl. dazu G. Hesse, Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium, W. de Gruyter & Co., Berlin 1943, S. 93.

<sup>2)</sup> Vergl. H. Brockmann, Ztschr. physiol. Chem. 241, 104 [1936]; 245, 96 [1937]; 249, 176 [1937].

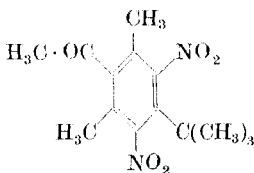
<sup>3)</sup> Vergl. Zechmeister u. v. Cholnoky, Die chromatographische Adsorptionsmethode, Julius Springer, Wien 1938, 2. Aufl., S. 87.

<sup>4)</sup> W. S. Reich, Biochem. Journ. 33, 1000 [1939]; H. H. Strain, Journ. Amer. chem. Soc. 57, 758 [1935].

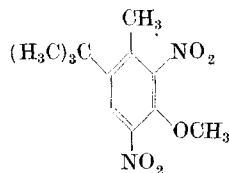
Zonen schwächer ist, als dort, wo die Säule „leer“ ist. Die Zonen erscheinen daher dunkel auf hellem Grunde. Man erhält gewissermaßen das Negativ eines „Ultrachromatogrammes“, bei dem bekanntlich die Zonen der farblosen, fluoreszierenden Stoffe leuchtend auf dunklem Grunde erscheinen.

Die erste Aufgabe bestand darin, fluoreszierende Adsorbentien aufzufinden. Die besonders geeignet erscheinenden, als Leuchtfarben benutzten Zinksulfidphosphore enttäuschten uns wegen ihres mangelnden Adsorptionsvermögens. Die für die Chromatographie gebräuchlichen Adsorptionsmittel andererseits zeigen unter der Analysenlampe keine oder sehr geringe Fluoreszenz. Das am vielseitigsten verwendbare Aluminiumoxyd fluoresciert nur ganz schwach bläulich. Wird es mit kleinen Mengen bestimmter Metalle hoch erhitzt, so erhält man stärker leuchtende Präparate<sup>5)</sup>, die sich für unsere Zwecke als geeignet erwiesen. Da aber die Herstellung größerer Mengen einen gewissen Aufwand erfordert, haben wir versucht, durch Adsorption fluoreszierender Stoffe an Aluminiumoxyd die für unsere Zwecke brauchbaren Adsorbentien zu gewinnen. Der fluoreszierende Stoff muß zwei Bedingungen erfüllen; er darf mit den zu adsorbierenden Verbindungen nicht reagieren und er muß so fest am Adsorbens haften, daß er beim Eluieren der Adsorptionszonen nicht abgelöst wird. Beide Bedingungen erfüllt beim Aluminiumoxyd in idealer Weise das zum Al-Nachweis benutzte Pentaoxy-flavon Morin. Schon geringe Mengen verleihen dem Aluminiumoxyd eine prächtige gelbe Fluoreszenz, die heller ist als die der oben erwähnten durch Metallspuren fluoreszierend gemachten Präparate. Das Adsorptionsvermögen des Oxydes wird durch die Beladung mit Morin nicht wesentlich beeinträchtigt.

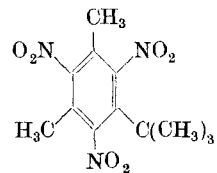
Auch andere Stoffe wie z. B. Diphenyl-fluorindin-sulfonsäure, die rot fluoreszierende sowie Salicylsäure, die blau fluoreszierende Präparate liefert, sind geeignet. Die Versuche dieser Arbeit sind ausschließlich mit Morin-Aluminiumoxyd durchgeführt. Es läßt sich nach einem früher beschriebenen Verfahren<sup>6)</sup> in vier verschiedenen Aktivitätsstufen herstellen, wodurch ein



I. Ketonmoschus.



II. Anbrettemoschus.



III. Xylolmoschus.

breiter Anwendungsbereich und reproduzierbare Versuchsbedingungen gewährleistet sind.

<sup>5)</sup> E. Tiede u. H. Lüders, B. **66**, 1681 [1933]; vergl. auch A. Kutzelnigg, Ztschr. anorg. Chem. **208**, 29 [1932]. Für die Überlassung einiger fluoreszierender Aluminiumoxyd-Präparate sind wir Hrn. Dr. Kutzelnigg und der Sachtleben A. G. zu großem Dank verpflichtet.

<sup>6)</sup> H. Brockmann und H. Schodder, B. **74**, 73 [1941].

Das erste Beispiel, an dem wir die Richtigkeit unserer Überlegungen be weisen konnten, war die Trennung der als Moschusersatzstoffe verwendeten Verbindungen I, II und III. Während ihre Chromatogrammzonen im Tageslicht an Morin-Aluminiumoxyd nicht zu erkennen sind, werden sie unter der Analysenquarzlampe deutlich als dunkle Ringe auf leuchtend gelbem Untergrund sichtbar. Dabei ist es nicht erforderlich, Chromatogrammrohre aus Quarz zu verwenden; es genügt gewöhnliches, nicht zu dickes Geräteglas. Die Trennung ist quantitativ. In der obersten Zone befindet sich Ketonmoschus, in der zweiten Ambrettemoschus und darunter Xylolmoschus. Bemerkenswert ist, daß III trotz seiner drei Nitrogruppen schwächer adsorbiert wird als II mit nur zwei  $\text{NO}_2$ -Gruppen; denn Trinitrobenzol wird fester adsorbiert als die Dinitroverbindung. Beim Xylolmoschus wird die adsorptionsfördernde Wirkung der dritten Nitrogruppe offenbar durch die Anhäufung von Alkylresten ausgeschaltet, ein Effekt, der sich schon beim Trinitrotoluol dadurch bemerkbar macht, daß es weniger fest adsorbiert wird als Trinitrobenzol.

Eine unter der Analysenlampe gut erkennbare Zone bilden auch *o*- und *p*-Nitro-benzaldehyd. Die glatte Trennung der beiden Isomeren gelang nicht, da ihre Adsorptionsaffinitäten zu wenig differieren. Dagegen erlaubt unser Verfahren eine einfache Reinigung der Aldehyde, die wesentlich schneller und mit besserer Ausbeute zum Ziel führt als die Krystallisation. Von Benzaldehyd, der eine weniger gut sichtbare Zone bildet und schwächer adsorbiert wird, lassen sich die beiden Nitrobenzaldehyde gut trennen.

Auch die zur Charakterisierung von Alkoholen verwendeten *p*-Nitro-benzoesäureester geben an Morin-Aluminiumoxyd gut erkennbare Zonen. Als Beispiel ist im Versuchsteil die Trennung eines Gemisches aus gleichen Teilen Ergosterin- und Cholesterin-*p*-nitro-benzoat beschrieben, bei dem sich eine einheitlich aussehende Zone ausbildete, aus deren unterem Teil reiner Cholesterinester isoliert werden konnte. Völlige Trennung in einem Arbeitsgang war bei den geringen Unterschieden im Adsorptionsvermögen der beiden Sterine<sup>7)</sup> nicht zu erwarten. Eine systematische Untersuchung über die Abhängigkeit der Adsorption von der Natur der Alkoholkomponente der *p*-Nitro-benzoesäureester haben wir in Angriff genommen, ebenso entsprechende Versuche bezüglich der Säurekomponente bei den *p*-Brom-phenacyl- und *p*-Phenyl-phenacylestern, die zur Kennzeichnung von Säuren gute Dienste leisten. Die *p*-Phenyl-phenacylester geben dunklere und daher besser erkennbare Zonen, als die Bromverbindungen.

Etwas eingehender haben wir die Adsorption aromatischer Aldehyde und Ketone untersucht, für deren Trennung und Reinigung unser Verfahren besonders geeignet erscheint. Wir führen folgende Beispiele für Trennungen an, wobei die zuerst genannte Verbindung das größere Adsorptionsvermögen aufweist: Zimtaldehyd-Benzaldehyd, *p*-Methoxy-benzaldehyd-Benzaldehyd, Dimethylamino-benzaldehyd-Benzaldehyd, Vanillin-Piperonal,  $\beta$ -Jonon-Pseudojonon, Phoron-Mesityloxyd.

Es war naheliegend, die Anfärbung mit fluoreszierenden Stoffen auch bei

<sup>7)</sup> A. Windaus u. O. Stange, Ztschr. physiol. Chem. **244**, 218 [1936].

anderen Adsorbentien zu versuchen. Bei der kationotropen Kieselsäure mußten statt der beim Aluminiumoxyd verwendeten sauren Farbstoffe solche mit basischen Eigenschaften benutzt werden. So geben z. B. Acridinorange gelbrot und Rhodamin B rot fluoreszierende Präparate, die allerdings den Nachteil haben, daß sie beim Eluieren an manche Lösungsmittel etwas Farbstoff abgeben. Auf Grund eingehender Versuche fanden wir schließlich im Berberin einen geeigneten Stoff, der durch die gebräuchlichen Lösungsmittel nicht abgelöst wird, und schon in kleiner Menge der Kieselsäure eine helle grünlich-gelbe Fluoreszenz verleiht. Das in der Chromatographie häufiger verwandte Calciumcarbonat läßt sich ebenso wie Magnesiumoxyd sowohl mit Morin, als auch mit Diphenyl-fluorindin-sulfonsäure fluoreszierend machen.

Mit der von uns als Lichtquelle verwendeten Analysenquecksilberlampe, deren Filter praktisch nur für die Linien 365.0 und 366.3  $\mu$  durchlässig ist, sollten nach den oben angeführten Überlegungen nur solche Stoffe gut sichtbare Zonen liefern, die in diesem Bereich noch merklich absorbieren. Bei einigen der von uns untersuchten Verbindungen, so beim Benzaldehyd, ist die Absorption bei dieser Wellenlänge schon recht gering. Trotzdem geben sie verhältnismäßig deutliche Zonen. Dafür gibt es zwei Erklärungen: Erstens ist es möglich, daß die Stoffe im adsorbierten Zustande langwelliger absorbieren als in den zur Messung ihrer Absorptionskurve verwendeten Lösungsmitteln, d. h. es kann „polarisierende Adsorption“ vorliegen, wie sie neuerdings von Weitz<sup>8)</sup> an einer größeren Zahl an sich nichtpolarer aber polarisierbarer Stoffe im sichtbaren Gebiet beobachtet worden ist. Zweitens ist es aber auch denkbar, daß bei unseren angefärbten Adsorbentien die Zonen nicht immer und nicht ausschließlich, wie oben angenommen, dadurch sichtbar werden, daß der adsorbierte Stoff das erregende Licht absorbiert, sondern dadurch, daß er die Fluoreszenz der neben ihm auf der Adsorbens-Oberfläche befindlichen Farbstoffmoleküle löscht. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, müßte man die Sichtbarkeit der Zonen an Morin-Aluminiumoxyd (Adsorbens mit Fremdfluoreszenz) und an den durch Metallspuren fluoreszierend gemachten Aluminiumoxyd-Präparaten (Adsorbens mit Eigenfluoreszenz) miteinander vergleichen. Gibt ein Stoff am Adsorbens mit Fremdfluoreszenz eine sichtbare Zone im Ultraviolett, an den Präparaten mit Eigenfluoreszenz dagegen nicht, so liegt Fluoreszenzlöschung vor. Treten aber an beiden Arten von Adsorbentien Zonen auf, so beruht ihr Sichtbarwerden auf Absorption des fluoreszenz-erregenden Lichtes.

Von Interesse war für uns die Frage, wie weit im kurzwelligen Gebiet die Absorption eines Stoffs liegen darf, wenn sie nach unseren Verfahren noch erkennbar sein soll. Diese untere Grenze des Anwendungsbereiches hängt von der Absorption des Lösungsmittels und ferner davon ab, bis zu welchen Wellenlängen herunter die Fluoreszenz des Adsorbens noch erregt wird. Bei einigen Vorversuchen, die wir in dieser Richtung anstellten, haben wir eine starke Quecksilberlampe mit geeigneten Filtern als Lichtquelle benutzt. Die kürzeste Wellenlänge, die sich mit dieser verhältnismäßig leicht zu beschaffenden Anordnung erreichen läßt, ist 253.7  $\mu$ . Als Filter benutzten wir in diesem Fall eine chlorefüllte Cuvette von 25 cm Länge und 8 cm Durchmesser mit Fenstern aus Schott'schem Filterglas UG 5. Die Adsorptionszonen von Ergosterin und Ergosterinacetat an Morin-Aluminiumoxyd, die bei 365.0  $\mu$  unsichtbar sind, lassen sich so gut sichtbar machen. Auch die Adsorption von

<sup>8)</sup> E. Weitz u. F. Schmidt, B. **72**, 1740 [1939]; **72**, 2099 [1939]; E. Weitz, F. Schmidt u. J. Singer, Ztschr. Elektrochem. **46**, 222 [1940].

Patulin am gleichen Adsorbens war bei dieser Wellenlänge gut zu sehen. Bei diesen Versuchen wurden selbstverständlich Adsorptionsröhren aus Quarz verwendet.

Die angeführten Trennungsbeispiele, die nur als erste orientierende Versuche anzusehen sind, zeigen, daß unser Verfahren geeignet ist, die Adsorption von Stoffen sichtbar zu machen, die im Bereich 250 bis 400  $\mu$  absorbieren. Das bedeutet, daß die überwiegende Mehrzahl aller derjenigen farblosen Verbindungen, die für die Adsorptionstrennung überhaupt in Frage kommen, einer im wahren Sinne des Wortes chromatographischen Trennung zugänglich gemacht werden kann. Eine systematische Untersuchung verschiedener Stoffklassen, die wir in Angriff genommen haben, soll weitere Belege für die Brauchbarkeit des geschilderten Verfahrens erbringen.

### Beschreibung der Versuche.

#### I) Herstellung fluoreszierender Adsorbentien.

Aluminiumoxyd: Zu einer Aufschlämmung von 500 g Aluminiumoxyd (Aluminium oxydatum anhydricum, E. Merck) in 500 ccm Methanol wurde unter Rühren eine Lösung von 300 mg Morin in 500 ccm Methanol gegeben und solange weiter gerührt, bis die überstehende Flüssigkeit entfärbt war. Nach 2-stdg. Trocknen bei 150° hatte das citronengelbe Präparat die Aktivitätsstufe II<sup>6</sup>).

Zur Anfärbung mit Diphenyl-fluorindin-sulfonsäure benötigt man unter den gleichen Bedingungen für 500 g Aluminiumoxyd 34—40 mg Farbstoff.

5.12-Diphenyl-fluorindin-sulfonsäure: 2 g 5.12-Diphenyl-fluorindin<sup>9</sup>) wurden in 4 ccm rauchender Schwefelsäure 3 Stdn. auf 180° erhitzt. Die nach Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser erhaltene blaue, rot fluoreszierende Lösung wurde durch eine Säule von Aluminiumoxyd filtriert, wobei sich mehrere blaue Zonen ausbildeten. Das rote Filtrat hinterließ beim Verdampfen den Farbstoff als dunkelrotes, amorphes Pulver. Er löst sich in angesäuertem Wasser blau, in alkalischem rot; der Umschlagspunkt liegt zwischen pH 6.3 und 7.6. In alkohol. Lösung ist die rote Fluoreszenz stärker als in wäbr. Lösung.

Kieselsäure: Eine Aufschlämmung von 500 g Kieselsäure bzw. gepulvertem Kieselgel in 500 ccm Methanol wird unter Rühren mit einer Lösung von 250 mg Berberin in 500 ccm Methanol versetzt. Das mit Methanol nachgewaschene und bei 150° getrocknete Präparat ist blaßgelb und zeigt grünlich-gelbe Fluoreszenz.

Calciumcarbonat: Anfärbung mit Morin oder Diphenyl-fluorindin-sulfonsäure wie beim Aluminiumoxyd. Nach gründlichem Waschen mit Methanol bei 150° getrocknet.

Magnesiumoxyd: Anfärbung wie beim Aluminiumoxyd. Von Morin sind auf 500 g Adsorbens nur 150 mg, also halb soviel wie beim Aluminiumoxyd erforderlich.

#### II) Adsorptionsbeispiele.

Trennung der drei Moschusersatzstoffe: Eine Lösung von je 100 mg Keton-, Amilrette- und Xylolmoschus in 100 ccm Benzin (Sdp. 70—100°) wurde durch eine Säule von Morin-Aluminiumoxyd II filtriert, worauf zunächst mit 200 ccm Benzin, dann mit 50 ccm Benzol-Benzin (1:10) nachgewaschen wurde. Aus der oberen Zone wurde Ketonmoschus (Schmp. 134°), aus der mittleren Ambrettemoschus (Schmp. 79°)

<sup>9</sup>) O. Fischer u. E. Hepp, B. 28, 301 [1894].

und aus der unteren Xylolmoschus (Schmp. 112°) erhalten. Ausbeuten fast quantitativ.

Reinigung von *p*-Nitro-benzaldehyd: 100 mg roher *p*-Nitro-benzaldehyd (Schmp. 96°) wurden in 50 cem Benzol-Benzin (1:4) gelöst. An Morin-Aluminiumoxyd bildeten sich drei Zonen aus. Aus der mittleren wurden 80 mg Aldehyd vom Schmp. 105° (Schmp. von reinstem Aldehyd 106°) erhalten.

Cholesterin-*p*-nitro-benzoat und Ergosterin-*p*-nitro-benzoat: Eine Lösung von 290 mg Cholesterin-*p*-nitro-benzoat und 220 mg Ergosterin-*p*-nitro-benzoat in 100 cem Benzol wurde durch eine Säule von Morin-Aluminiumoxyd II filtriert, und mit Benzol solange nachgewaschen, bis die unter der Analysenlampe gut erkennbare Zone sich über die ganze Säule verteilt hatte. Aus der unteren Hälfte der Säule: 180 mg *p*-Nitro-benzoat vom Schmp. 189°,  $[\alpha]_D^{20}:-6.0^{\circ}$  (in Chloroform) (Cholesterin-*p*-nitro-benzoat: Schmp. 189.7—192.5°,  $[\alpha]_D^{20}:-6.3^{\circ}$ ). Aus dem oberen Teil der Säule: Estergemisch vom Schmp. 179°,  $[\alpha]_D^{20}:-24^{\circ}$  (in Chloroform) (Ergosterin-*p*-nitro-benzoat: Schmp. 182°,  $[\alpha]_D^{20}:-49.5^{\circ}$ ).

Vanillin-Piperonal: Gleiche Teile von Vanillin (Schmp. 80.5°) und Piperonal (Schmp. 33°) wurden aus Benzol an Morin-Aluminiumoxyd IV adsorbiert. Beim Nachwaschen mit dem Lösungsmittel geht das Piperonal in das Filtrat. Der Verdampfungsrückstand des Filtrates schmolz bei 34°. Aus der deutlich erkennbaren oberen Zone wurde Vanillin vom Schmp. 80° erhalten.

*p*-Phenyl-phenacyl-ester der Essigsäure und Benzoesäure: Gleiche Teile beider Ester wurden aus Benzol an Morin-Aluminiumoxyd II adsorbiert. Die durch Nachwaschen mit Benzol entwickelte einheitlich ausschende Zone wurde in drei gleiche Teile zerlegt. Das Eluat (methanolhaltiges Benzol) aus dem unteren Drittel schied auf Methanolzugabe kleine Blättchen aus, die sich als reines *p*-Phenyl-phenacyl-benzoat vom Schmp. 166° erwiesen. Die beiden anderen Drittel der Zone enthielten Estergemisch.

Die folgenden Trennungen wurden mit Gemischen aus je 100 mg Substanz durchgeführt. Länge der Säulen 10 cm, Durchmesser 2 cm.

Zimtaldehyd-Benzaldehyd: Aus Benzol an Morin-Aluminiumoxyd II adsorbiert. Beim Nachwaschen zwei Zonen, von denen die untere, hellere in das Filtrat überging, während die obere sich nur langsam verbreiterte. Das Eluat der oberen Zone wurde verdampft. Semicarbazon des Rückstands: Aus Wasser weiße Blättchen; Schmp. 215° (Zimtaldehyd-semicarbazon: Schmp. 215°). — Phenylhydrazon des Rückstands: Aus verd. Alkohol blaßgelbe Nadeln; Schmp. 167° (Zimtaldehyd-phenylhydrazon: Schmp. 168°). Semicarbazon aus der unteren Zone und dem Filtrat nach Verdampfen des Lösungsmittels: Aus Wasser weiße Nadeln; Schmp. 225° (Benzaldehyd-semicarbazon: Schmp. 224—225°). — Phenylhydrazon: Farblose Krystalle vom Schmp. 153° (Benzaldehyd-phenylhydrazon: Schmp. 153°).

*p*-Nitro-benzaldehyd-Benzaldehyd: Aus Benzol-Benzin (1:1) an Morin-Aluminiumoxyd adsorbiert. Beim Nachwaschen zwei Zonen. Aus dem Eluat der oberen Zone wurden nach dem Verdampfen Krystalle vom Schmp. 100° erhalten, die nach dem Umkrystallisieren bei 105° schmolzen (*p*-Nitro-benzaldehyd: Schmp. 106°), aus der unteren Zone Benzaldehyd (Semicarbazon: Schmp. 224—225°).

*p*-Dimethylamino-benzaldehyd-Benzaldehyd: Aus Benzol-Benzin (1:1) an Morin-Aluminiumoxyd II adsorbiert. Bei längerem Nachwaschen 2 Zonen. Aus der oberen wurde *p*-Dimethylamino-benzaldehyd, Schmp. 72°, erhalten. Das daraus hergestellte Phenylhydrazon zeigte den Schmp. 147° (Phenylhydrazon des reinen Aldehyds: Schmp. 148°). Die untere Zone und das Filtrat lieferten Benzaldehyd (Phenylhydrazon: Schmp. 152°).

Mesityloxyd-Phoron: Aus Benzol-Benzin (1:2) an Morin-Aluminiumoxyd II adsorbiert. Nach längerem Nachwaschen 2 Zonen. In der oberen Zone befand sich Mesityloxyd, in der unteren Phoron, charakterisiert als Semicarbazone.