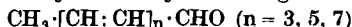


87. Christoph Grundmann: Über die Umwandlung der cyclischen Kondensationsprodukte des Crotonaldehyds und ähnlicher Stoffe in aromatische Verbindungen*).

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie, und dem Asid-Serum-Institut G.m.b.H., Dessau.]
(Eingegangen am 21. Januar 1948.)

Dihydro-*o*-toluylalkohol spaltet leicht Wasser ab unter Bildung von *o*-Xylol; die Reaktion läßt sich auf Homologe übertragen. Der aus Crotonaldehyd leicht zugängliche Dihydro-*o*-toluylaldehyd liefert beim Überleiten über Dehydrierungskatalysatoren *o*-Xylol und Toluol.

In einer Reihe von Veröffentlichungen haben R. Kuhn und Mitarbeiter¹⁾ gezeigt, daß der Crotonaldehyd unter dem katalytischen Einfluß von Salzen organischer Säuren mit sekundären Aminen, vornehmlich Piperidin, unter Wasserabspaltung Selbstkondensation erleidet, wobei die linearen Polyenaldehyde der allgemeinen Formel



entstehen, die als Ausgangsprodukte für die Synthese verschiedener Typen von Polyen-Verbindungen von Interesse sind²⁾. Daneben entstehen aber auch cyclische Verbindungen, vornehmlich Dihydro-toluylaldehyde, wie zuerst K. Bernhauer³⁾ zeigen konnte.

Durch geeignete Wahl des Katalysators und der Bedingungen kann man die Kondensation des Crotonaldehyds so steuern, daß fast ausschließlich diese cyclischen Produkte auftreten. Von Bernhauer wurde als Katalysator hierfür vornehmlich Diäthylamin empfohlen, während wir Di-*n*-butylamin noch günstiger fanden. Unter den im Versuchsteil näher beschriebenen Bedingungen kann man so den $\Delta^{4,6}$ -Dihydro-*o*-toluylaldehyd (I) in einer Ausbeute von 70–80% d.Th. gewinnen. Die Richtigkeit der von Bernhauer vorgeschlagenen Formel wurde durch oxydativen Abbau bewiesen⁴⁾.

Durch Reduktion mit Aluminium-isopropylat und Isopropylalkohol nach Meerwein-Ponndorf erhält man aus I den $\Delta^{4,6}$ -Dihydro-*o*-toluylalkohol (II). Die auffälligste Eigenschaft dieser Verbindung ist die Leichtigkeit, mit welcher sie Wasser abspaltet. Vermischt man einige ccm des Alkohols mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure, so tritt unter Erwärmung alsbald so heftige Reaktion ein, daß ein Teil des Inhalts des Reagensglases explosionsartig herausgeschleudert wird. Neben noch nicht näher untersuchten, höhersiedenden Reaktionsprodukten entsteht dabei in guter Ausbeute *o*-Xylol (III).

Dieser für einen primären Alkohol besonders eigenartigen Wasserabspaltung muß eine Verschiebung der Doppelbindungen vorausgehen, möglicherweise in der Art einer Allylumlagerung zu IV; doch haben sich experimentell bisher solche Zwischenstufen nicht abfangen lassen.

*) Diese Arbeit war im wesentlichen bereits 1938 fertiggestellt. Ihr Inhalt bildete den Gegenstand einer Reihe von Patentanmeldungen, die damals vom Oberkommando der Wehrmacht für geheim erklärt wurden. Die Veröffentlichung ist daher erst jetzt möglich.

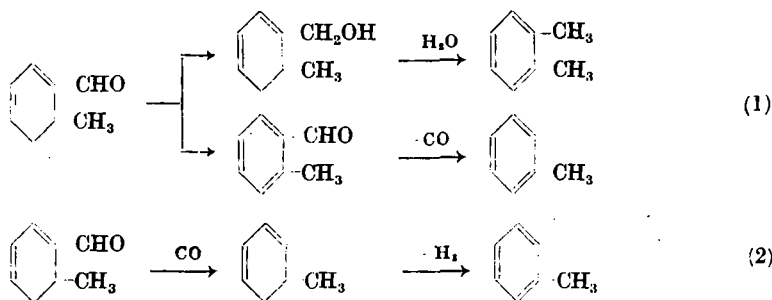
¹⁾ R. Kuhn u. M. Hoffer, B. 63, 2164 [1930]; 64, 1977 [1931]; R. Kuhn, W. Badstübner u. Ch. Grundmann, B. 69, 98 [1936]; R. Kuhn u. Ch. Grundmann, B. 70, 1318 [1937]; R. Kuhn, Ch. Grundmann u. H. Trischmann, Ztschr. physiol. Chem. 248, IV [1937]; vergl. auch die vorstehende Mitteilung.

²⁾ Vergl. R. Kuhn, Journ. chem. Soc. London 1938, 605.

³⁾ K. Bernhauer u. K. Irrgang, A. 525, 43 [1936]; s. daselbst die früheren Arbeiten. ⁴⁾ Ch. Grundmann u. I. Löw, Ztschr. physiol. Chem. 256, 141 [1938].

Säure IXa erhalten. Verseift man energischer oder behandelt man die Säure IXa mit starkem Alkali, so bildet sich unter Verschiebung der Doppelbindungen und Aromatisierung die [2-Methyl-phenyl]-propionsäure (VIIIa).

Vom Dihydro-*o*-toluylaldehyd (I) kann man auch unmittelbar zu aromatischen Verbindungen kommen, wenn man den Aldehyd in Dampfform über Kontaktmittel leitet, die zugleich hydrierend und wasserabspaltend wirken. Gut geeignet ist hierfür u. a. der von N. Zelinsky und W. Kommarowski beschriebene Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysator⁵⁾ (Apparatur s. im Versuchsteil). Es entstehen *o*-Xylol und Toluol etwa im Verhältnis 1:1. Der zur Bildung des Dihydro-*o*-toluylalkohols benötigte Wasserstoff wird unter dem Einfluß des Katalysators einem zweiten Mol. Aldehyd entnommen, das dabei zu *o*-Toluylaldehyd dehydriert wird, welcher bei der hohen Temperatur in Kohlenoxyd und Toluol zerfällt. Die Reaktion verläuft also insgesamt nach der Gleichung (1), wobei unter geeigneten Bedingungen anstelle von Toluol auch der *o*-Toluylaldehyd als Zwischenprodukt gefaßt werden kann.



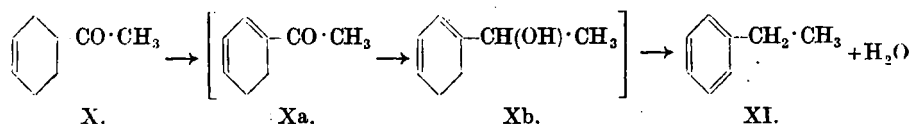
Verwendet man unter sonst gleichen Bedingungen einen reinen Dehydrierungskatalysator, z. B. Nickel auf neutralem Träger, wie Bimsstein, so tritt die Bildung von Toluol in den Vordergrund, das man so unmittelbar aus Dihydro-*o*-toluylaldehyd in einer Ausbeute von 90% d. Th. erhalten kann. Man muß annehmen, daß der Reaktionsablauf hier durch die Geschwindigkeit der Kohlenoxyd-Abspaltung bestimmt wird. Eine Anlagerung des dehydrierend abgespaltenen Wasserstoffs an die Aldehyd-Gruppe eines zweiten Mol. I und damit die Bildung von *o*-Xylol ist dann nicht mehr möglich. Die Reaktion verläuft also nach der Gleichung (2).

Dieser Dehydrierungsmechanismus ließ sich auch auf Carbonylverbindungen übertragen, die sich nicht von Dihydro-, sondern von Tetrahydro-benzol ableiten. Aus Δ^3 -Tetrahydroacetophenon (X) konnte so mit dem Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysator Äthylbenzol (XI) erhalten werden, vermutlich über die Zwischenstufen Xa und Xb. Die Reaktion erscheint also im Endeffekt als eine reine Dehydratisierung. Interessant ist, daß O. Wallach⁶⁾ das *p*-Methyl- Δ^3 -tetrahydroacetophenon durch Erwärmen mit konz. Schwefel-

⁵⁾ B. 57, 667 [1924].

⁶⁾ O. Wallach u. O. Rahn, A. 324, 89 [1902]; vergl. a. O. Roberts, Journ. chem. Soc. London 1916, 793.

säure, also einem typisch dehydratisierend wirkendem Reagens, nicht zu *p*-Äthyl-toluol, sondern zu Methyl-*p*-tolyl-keton aromatisieren konnte.



Aus Δ^3 -Tetrahydrobenzaldehyd entsteht über Nickel-Aluminiumum-oxid ein Gemisch von Toluol und Benzol analog der Gleichung (1).

Beschreibung der Versuche.

Δ^4 . Dihydro-*o*-toluylaldehyd (I): 500 g Crotonaldehyd werden mit 5 cem gereinigtem Di-*n*-butylamin (Fränkel und Landau) versetzt und unter Kohlendioxyd auf dem Dampfbad erhitzt. Die Erhitzungsdauer hängt von der Herkunft des verwendeten Crotonaldehyds ab; es wurde beobachtet, daß verschiedene Lieferungen des gleichen Produkts (techn. Crotonaldehyd der Farbwerke Höchst) unter denselben äußeren Bedingungen verschiedene Kondensationsfähigkeit aufwiesen. Wie die Versuche I–III (s. die Tafel) zeigen, läßt sich das durch Veränderung der Reaktionsdauer ausgleichen. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man sofort i. Vak. bei 12 Torr bis 65° den nicht umgesetzten Crotonaldehyd in eine mit Eis-Kochsalz gekühlte Vorlage möglichst quantitativ ab; von 65° bis 115°/12 Torr geht dann der rohe Dihydro-*o*-toluylaldehyd über. Die Reinigung des rohen Aldehyds ist bereits beschrieben⁴⁾.

Geht man mit dem Umsatz bei der Kondensation über 50% des angewandten Crotonaldehyds hinaus, so sinken die relativen Ausbeuten rasch ab; setzt man weniger als 50%, um, so bleiben die relativen Ausbeuten annähernd gleich.

Tafel. Kondensation von Crotonaldehyd in Ggw. von Di-*n*-butylamin zu Dihydro-*o*-toluylaldehyd.

Versuch	I	II	III
Crotonaldehyd	1. Lieferung	2. Lieferung	3. Lieferung
Erhitzungsdauer	2 $\frac{1}{2}$ Stdn.	2 $\frac{3}{4}$ Stdn.	5 $\frac{1}{2}$ Stdn.
Crotonaldehyd regeneriert	290 g	354 g	256 g
Dihydro- <i>o</i> -toluylaldehyd	137 "	94 "	164 "
Rückstand	54 "	42 "	66 "
Summa	481 "	490 "	486 "
Ausb. an Dihydro- <i>o</i> -toluylaldehyd i. % d Th., ber. auf verbr. Crotonaldehyd	75	73	77

Δ^4 . Dihydro-*o*-toluylalkohol (II): 90 g Aldehyd I und 3 g Aluminium-isopropylat werden in 90 cem trockenem Isopropylalkohol gelöst und über eine 20 cm hohe Widmerspirale unter ständiger Zugabe von frischem Isopropylalkohol langsam abdestilliert. Zunächst geht fast reines Aceton über, dann steigt der Siedepunkt langsam auf 81°. Nachdem in 3 Stdn. insgesamt 150 cem abdestilliert sind, ist die Reduktion beendet. Man säuert mit 100 cem 2*n* H₂SO₄ an, verdünnt mit 500 cem Wasser und zieht 3mal mit je 100 cem Äther aus. Zur Entfernung von Spuren nicht reduzierten Aldehyds wird die Ätherschicht 15 Min. mit 50 cem Natriumhydrogensulfidlauge geschüttelt und dann mit 100 cem *n* NaOH gewaschen. Man trocknet über geglühtem Natriumsulfat, destilliert den Äther ab und fraktioniert im Vakuum. Der Dihydro-*o*-toluylalkohol geht unter 13 Torr bei 94–99°, die Hauptmenge bei 96–97°, als farblose Flüssigkeit von stark fichtennadel-ähnlichem Geruch über; Ausb. 77 g (84% d.Th.).

C₈H₁₂O (124.2) Ber. C 77.37 H 9.74 Gef. C 77.6, 77.7 H 9.6, 9.6.

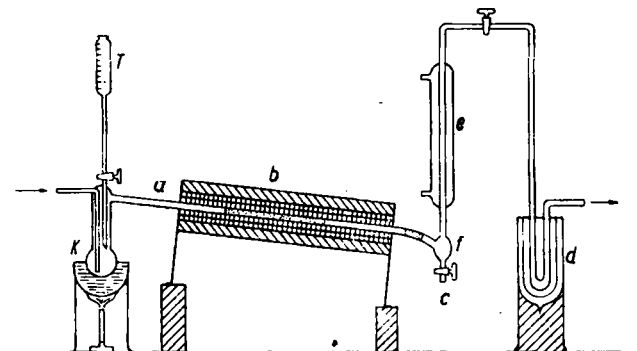
o-Xylol (III): 37 g Dihydro-*o*-toluylalkohol werden mit 0.5 g *p*-Toluol-sulfonsäure unter Umschwenken auf dem Dampfbad auf etwa 40° bis zur Lösung der Säure erwärmt. Man erhitzt nun unter Rückfluß weiter, wobei sich nach einigen Minuten die Flüssigkeit

trübt und Wasser abscheidet. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. läßt man abkühlen, trennt das Wasser ab, wäscht die obere Schicht einmal mit Wasser, trocknet über Calciumchlorid und fraktioniert. Nach wenigen Tropfen Vorlauf gehen bei $142\text{--}144^\circ$ 14.5 g *o*-Xylol (46% d.Th.) über. Bei weiterer Destillation steigt das Thermometer kontinuierlich bis 220° ; bei dieser Temperatur wird die Destillation wegen starker Zersetzung des Kolbeninhalts abgebrochen.

Zur Identifizierung wurde das *o*-Xylol in das bei 264° schmelzende Tetrabrom-*o*-xylol⁷⁾ übergeführt (Mischprobe mit einem Kontrollpräparat).

Katalytische Dehydrierung von Dihydro-*o*-toluylalkohol (II).

Für diese wie für die nachstehend beschriebenen katalytischen Dehydrierungen und Dehydratisierungen wurde die in der Abbildung wiedergegebene Apparatur verwandt.



Abbild. Apparatur zur katalytischen Dehydrierung und Dehydratisierung von Dihydro-*o*-toluylaldehyd.

In einen aus Duranglas oder Quarz gefertigten Verdampfer K, der sich in einem Metallbad befindet, gibt man durch den Tropftrichter T die umzusetzende Verbindung so langsam zu, daß jeder Tropfen sofort verdampft und der Dampf von dem durch das bis zum Boden reichende Einleitungsrohr eintretenden Wasserstoff bzw. Stickstoff sofort weggeführt wird. Das 100 cm lange Kontaktrohr a hat einen inneren Durchmesser von 12 mm, die nutzbare Länge beträgt 90 cm. Das außen mit Asbestschnur dicht umwickelte Rohr liegt in einem Schutzrohr aus Porzellan von gleicher Länge und 30 mm lichter Weite. Man heizt elektrisch durch einen Heräus-Chrom-Nickel-Widerstandsofen b, der bei 220 V Betriebsspannung eine Leistungsaufnahme von 3500 Watt besitzt. Die Temperaturregulierung erfolgt durch einen vorgeschalteten Kurbelrheostaten, die Temperaturmessung thermoelektrisch durch ein Platin-Rhodium-Element, dessen Lötstelle unmittelbar auf der äußeren Wand des Katalysatorrohres unter der Asbestwicklung etwa in der Ofenmitte liegt. Die erreichbare Genauigkeit der Temperatureinstellung beträgt $\pm 5^\circ$.

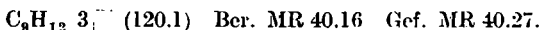
Die aus dem Ofen austretenden Reaktionsprodukte werden im Kühler e kondensiert, sammeln sich in f, und können laufend durch den Hahn c abgelassen werden. Die letzten Reste werden in der mit Kohlendioxyd-Aceton gekühlten Vorlage d niedergeschlagen.

Als Katalysator dient Bauxit (Merck), der in erbsengroßen Stücken in das Rohr gefüllt und im Stickstoffstrom 2–3 Stdn. bei 300° vom Wasser befreit wird. Man heizt dann den Kolben des Verdampfers im Metallbad auf $300\text{--}310^\circ$ und läßt unter Durchleiten eines mäßigen Stickstoffstroms 50 g Dihydro-*o*-toluylalkohol innerhalb 30 Min. eintropfen. Im Abscheider f sammelt sich neben Wasser das Rohxylol an; Ausb. 26 g (61% d.Th.). Durch einmalige Destillation über Natrium erhält man reines *o*-Xylol vom Sdp. 142° .

o-Äthyl-toluol (VI, R = CH_3): Aus 71 g Methyljodid und 12 g Magnesiumspänen wird in üblicher Weise eine Grignard-Lösung in 200 cm absol. Äther bereitet. Man kühlt auf -10° ab und gibt unter gutem Rühren tropfenweise 50 g Dihydro-*o*-toluylaldehyd zu. Nach 2-stdg. Stehonlassen bei Raumtemperatur zersetzt man mit Eis und löst die ausgeschiedenen basischen Magnesiumsalze in $2n \text{H}_2\text{SO}_4$. Die abgetrennte Ätherschicht

⁷⁾ O. Jacobsen, B. 17, 2378 [1884].

wird mit Wasser und 2 *n* Na₂CO₃ gut gewaschen, der Äther nach dem Trocknen über geblühtem Natriumsulfat abdestilliert und der Rückstand i. Vak über eine 10 cm lange Widmerspirale fraktioniert. Bei einer Ölbadtemperatur von etwa 110–120° setzt plötzlich lebhafte Wasserabspaltung ein und der gebildete Kohlenwasserstoff destilliert von 50 bis 70°/12 Torr über; Ausb. 35 g (= 71% d.Th.). Das *o*-Äthyl-toluol wird über Natrium mit einer Widmerspirale fraktioniert, wobei es fast völlig bei 160–161°/738 Torr übergeht; n_D^{25} 1.5010, d_4^{25} 0.8787.



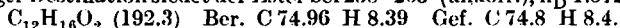
Die angegebenen Konstanten stimmen mit den in der Literatur⁸⁾ für *o*-Äthyl-toluol anderer Darstellung gegebenen Werten gut überein.

o-Propyl-toluol (VI, R = C₂H₅) wurde aus 78 g Äthyljodid, 12 g Magnesiumspänen in 200 ccm absol. Äther und 50 g Dihydro-*o*-toluylaldehyd in gleicher Weise wie das Homologe dargestellt. Bei der Vak.-Destillation geht der Kohlenwasserstoff von 72 bis 80°/12 Torr über; Ausb. 37.6 g (68% d.Th.). Durch nochmaliges Destillieren i. Vak. über Natrium wird das *o*-Propyl-toluol völlig rein erhalten; Sdp.₁₂ 64–65°. n_D^{19} 1.5009, d_4^{19} 0.8744.



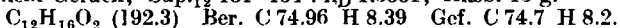
Die Konstanten stimmen mit den von anderen Autoren^{8,9)} für reinstes *o*-Propyl-toluol angegebenen Werten befriedigend überein.

[2-Methyl-phenyl]-propionsäure (VIIIa): 30.5 g Dihydro-*o*-toluylaldehyd, 41.5 g Bromessigsäureäthylester und 16.2 g Zinkspäne werden in 100 ccm trockenem Benzol zum Sieden erhitzt. Die bald einsetzende heftige Reaktion mäßigt man anfangs durch Kühlen mit Eiswasser. Nachdem alles Zink verbraucht ist, zersetzt man durch 12-stdg. Schütteln mit 150 ccm Schwefelsäure. Die obere Schicht wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, wobei nach dem Abdestillieren des Benzols der rohe β -Oxy-ester VII als dickes, rötlich-gelbes Öl zurückbleibt, das mit einer Spur *p*-Toluol-sulfonsäure versetzt und unter Atmosphärendruck destilliert wird. Nach Abtrennung eines geringen Vorlaufs geht zwischen 240 und 280° ein im wesentlichen aus [2-Methyl-phenyl]-propionsäure-äthylester (VIII) und Wasser bestehendes Gemisch über. Bei nochmaliger Destillation siedet der Ester bei 258–263° (unkorr.), n_D^{15} 1.5120; Ausb. 12 g.

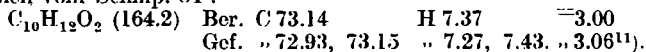


10 g des Esters VIII werden mit 100 ccm 2 *n* NaOH und der zur Homogenisierung notwendigen Menge Alkohol 5 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Man dampft nun den Alkohol ab und entfernt geringe Mengen Neutralprodukte durch Ausäthern. Beim Ansäuern der wäbr.-alkal. Lösung mit konz. Schwefelsäure fällt sofort die [2-Methyl-phenyl]-propionsäure (VIIIa) krystallisiert aus. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen auf Ton Ausb. 6.5 g. Die Säure ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus verd. Essigsäure rein und schmilzt bei 102°; Misch-Schmp. mit einem nach Angaben der Literatur¹⁰⁾ dargestellten Vergleichspräparat 102°.

β -[$\Delta^{4,6}$ -Dihydro-*o*-tolyl]-acrylsäure (IXa): Der oben beschriebene rohe β -Oxy-ester VII wird i. Vak. destilliert; hierbei tritt spontan Wasserabspaltung ein. Das zunächst in weiten Grenzen (120–160°/12 Torr) siedende Reaktionsprodukt wird durch nochmalige Destillation i. Vak. rein erhalten. Der Äthylester IX ist ein blaßgelbliches dickes Öl von angenehmem Geruch; Sdp.₁₂ 131–134°. n_D^{15} 1.5331; Ausb. 15 g.



13.5 g des Esters werden mit 300 ccm 2 *n* NaOH bei Zimmertemperatur 24 Stdn. geschüttelt. Nachdem man die nicht in Lösung gegangenen Anteile durch Ausschütteln mit Äther entfernt hat, säuert man mit 2 *n* H₂SO₄ an. Die zunächst ölig ausfallende Säure erstarrt nach einigem Stehen im Eisschrank völlig; Ausb. 10 g. Aus 30-proz. Methanol weiße Blättchen vom Schmp. 84°.



Umlagerung der β -[$\Delta^{4,6}$ -Dihydro-*o*-tolyl]-acrylsäure (IXa) in [2-Methyl-phenyl]-propionsäure (VIIIa): 1.0 g der Säure IXa werden mit 25 ccm 50-proz. Kalilauge 6 Stdn. unter Rückfluß gkocht. Man säuert die filtrirte Lösung mit konz. Salzsäure an, saugt die sofort krystallin ausfallende Säure nach einigem Stehen im Eisschrank ab und wäscht sie mit Wasser; Ausb. 0.90 g. Aus Essigester-Petroläther dünne silberglänzende Prismen vom Schmp. 104° (Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat).

⁸⁾ K. v. Auwers, A. 419, 109 [1919]. ⁹⁾ R. Kuhn u. A. Deutsch, B. 65, 44 [1932].

¹⁰⁾ Young, B. 25, 2104 [1892].

¹¹⁾ Mikrohydrierung nach R. Kuhn u. E. F. Möller (Angew. Chem. 47, 145 [1934]).

Katalytische Dehydrierung von Dihydro-*o*-toluylaldehyd zu *o*-Xylol und Toluol: Das Kontaktrohr der beschriebenen Apparatur wird mit dem nach N. Zelinsky und W. Kommarewski¹²⁾ bereiteten Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysator gefüllt. Nach mehrstg. Erhitzen im Stickstoffstrom auf 250–380°, wobei reichlich Wasser und Stickoxyde entweichen, wird der Katalysator durch Durchleiten von Wasserstoff bei 380 bis 400° reduziert. Hierauf wird der Ofen auf 410–420° und das Gefäß K im Metallbad auf 290–300° erhitzt und innerhalb 3–4 Stdn. aus T 50 g Dihydro-*o*-toluylaldehyd in langsamem Wasserstoffstrom zugetropft. In dem Abscheider f und der Kühlfalle d sammeln sich etwa 35 g Destillat, das neben Wasser aus einem Gemisch von Toluol und *o*-Xylol besteht. Durch Fraktionieren über Natrium werden 14 g Toluol und 17.7 g *o*-Xylol erhalten.

Katalytische Dehydrierung von Dihydro-*o*-toluylaldehyd zu Toluol: Das Kontaktrohr wurde mit einem feucht zu erbsengroßen Pastillen gepreßten pulverförmigen Katalysator¹²⁾ (bereitet durch Reduktion von auf Bimsstein niedergeschlagenem Nickelcarbonat, Nickelgeh. 23.7%) gefüllt. Man entwässerte den Katalysator im Stickstoffstrom bei 100–150° völlig und reduzierte ihn unmittelbar vor dem Gebrauch nochmals durch 1/2-stgd. Überleiten von Wasserstoff bei 400°. Sodann wurden 100 g Dihydro-*o*-toluylaldehyd innerhalb von 2 1/4 Stdn. eingetropt (Temp. d. Verdampfers (Metallbad) 320 bis 330°, Temp. d. Ofens 410–415°; Geschwindigkeit des Wasserstoffstroms 4 l/Min.). Erhalten wurden 65.0 g Roh-Toluol und 3 ccm Wasser. Das Rohprodukt ist gegen Natrium völlig beständig und geht bei der Rektifikation hauptsächlich von 108 bis 115° über. Das Toluol wurde durch Überführung in 2.4.-Dinitro-toluol (Schmp. und Misch-Schmp.) identifiziert.

Äthylbenzol aus Δ^3 -Tetrahydroacetophenon: Zur Verwendung kam der oben genannte Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysator; Ofentemperatur 390–400°, Temp. des Verdampfers 320–330°. Im langsamen Wasserstoffstrom wurden in 1 1/2 Stdn. 50 g Tetrahydroacetophenon eingetropt, wobei 31.7 g Öl und 5 ccm Wasser im Abscheider kondensiert wurden. Aus dem Öl wurden nach zweimaliger Rektifikation über Natrium 14.6 g Äthylbenzol vom Sdp. 135–137° erhalten; n_D^{20} 1.4882. Zur Identifizierung wurde der Kohlenwasserstoff in üblicher Weise mit wäbr. Kaliumpermanganatlösung oxydiert, wobei 80% d.Th. an reiner Benzoesäure erhalten wurden.

Benzol und Toluol aus Δ^3 -Tetrahydrobenzaldehyd: Durch Eintropfen von 50 g Tetrahydrobenzaldehyd über den Nickel-Aluminiumoxyd-Kontakt im Wasserstoffstrom innerhalb 1 Stde. wurden unter den gleichen Bedingungen wie vorstehend beschrieben 31.7 g Öl und 3.7 ccm Wasser erhalten. Nach der Rektifikation erhielt man 18.2 g Benzol und 20.8 g Toluol, neben geringen Mengen Benzaldehyd im Nachlauf. Das Benzol wurde durch Überführung in die Additionsverbindung mit Nickel (II)-cyanid¹³⁾ identifiziert, eine Reaktion, die von den Homologen nicht gegeben wird.

Für die eifrige und geschickte Unterstützung bei der Durchführung der Versuche habe ich Hrn. H. Trischmann zu danken.

¹²⁾ Dieser wurde uns vom Werk Höchst der I.G.-Farbenindustrie freundlichst zur Verfügung gestellt.

¹³⁾ K. A. Hofmann u. H. Arnoldi, B. 39, 340 [1906].