

## Zur Kenntnis der elektrochemischen Oxydation des Phenols und der Kresole

von

Fr. Fichter und Franz Ackermann.

(26. IX. 18.)

Durch die bisherigen Untersuchungen<sup>1)</sup> über die elektrochemische Oxydation des Phenols war festgestellt, dass bei genügender Konzentration des Depolarisators und bei genügend niedriger Stromdichte zunächst zwei Diphenole, das o, p'-Diphenol und das p, p'-Diphenol entstehen, die als Zwischenprodukte für die Bildung von Brenzcatechin und von Hydrochinon zu betrachten sind<sup>2)</sup>. Arbeitet man ohne Diaphragma, so wird durch die Kathodenwirkung das System Chinon-Hydrochinon konserviert, sodass es nicht zur Weiteroxydation des Chinons kommt. Eine ähnliche Schutzwirkung ist dem Brenzcatechin versagt. In einem späteren Stadium der Elektrolyse, wenn das Phenol verschwunden ist, findet man darum nur noch Hydrochinon neben ganz wenig Brenzcatechin vor. Neben den Diphenolen bildet sich am Anfang der Elektrolyse noch ein Anhydrierungsprodukt aus Brenzcatechin und Phenol, der o-Oxyphenyläther.

Durch die Untersuchungen von R. Kempf<sup>3)</sup> ist der weitere Abbau des Chinons an einer Bleisuperoxydanode bekannt geworden. Was aus dem Brenzcatechin wird, war noch ebenso unaufgeklärt, wie das Mengenverhältnis von Brenzcatechin und Hydrochinon, das Auftreten kleiner Mengen von flüchtigen Fettsäuren, und die Natur der hochmolekularen, hochsiedenden Begleiter der Diphenole<sup>4)</sup>. Anschliessend prüften wir dann nochmals und eingehender als früher<sup>5)</sup> die elektrochemische Oxydation von o- und p-Kresol.

<sup>1)</sup> Fr. Fichter und R. Stocker, B. **47**, 2003 (1914), im Folgenden als *St.* zitiert; Fr. Fichter und E. Brunner, Bl. [4] **19**, 281 (1916), im Folgenden als *Br.* zitiert.

<sup>2)</sup> Ob Brenzcatechin und Hydrochinon auch unmittelbar aus Phenol entstehen, ist noch nicht entschieden.

<sup>3)</sup> J. pr. [2] **83**, 329 (1911).

<sup>4)</sup> Vergl. das Schema der Oxydationsprodukte bei Fr. Fichter, L'oxydation électrochimique des combinaisons organiques, Bull. Soc. vaud. Scienc. nat. **51**, 525 (1917). <sup>5)</sup> *St.* 2017.

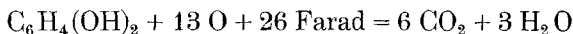
## A. Elektrochemische Oxydation des Brenzcatechins.

Unterwirft man Brenzcatechin in schwefelsaurer Lösung an Bleisuperoxydanoden der elektrochemischen Oxydation, so verläuft der Versuch verschieden, je nachdem ohne oder mit Diaphragma gearbeitet wird; denn im ersten Fall veranlasst die Bleikathode Reduktionswirkungen, die das Ausgangsmaterial oder einzelne Zwischenprodukte betreffen können. Trotz dieser Komplikation haben wir doch im allgemeinen das Arbeiten ohne Diaphragma vorgezogen, denn die einfachere Apparatur erleichtert Gasmessungen, und die Schutzwirkung der Kathode vergrößert die Ausbeute an Zwischenprodukten.

### 1. Oxydationsversuche ohne Diaphragma.

Der Apparat bestand bei diesen wie bei den meisten folgenden Versuchen entweder aus einem Glasbecher, an dessen Wandung die Bleianode liegt, oder aus einem Bleibecker; die anodische Stromdichte war 0,02 Amp./cm<sup>2</sup>. Als Kathode diente ein zentral angeordneter Bleikolben. Zur Anwendung kam in der Regel eine Lösung von 5,5 gr Brenzcatechin (1/20 Mol) in 60 cm<sup>3</sup> 0,5-n. Schwefelsäure, entsprechend einer Konzentration von 0,833 Mol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> im Liter. Die Wahl von Schwefelsäure als Elektrolyt erlaubt eine sehr bequeme Aufarbeitung. Man erhält dieselben Endprodukte, wenn man Brenzcatechin in Ammoniumsulfatlösung oxydiert, aber am Anfang tritt starke Dunkelfärbung und Abscheidung humusartiger Stoffe ein.

Eine grosse Schwierigkeit für die Trennung der verschiedenen Produkte bildet unangegriffenes Brenzcatechin, denn die Fällung desselben mit basischem Bleiacetat bringt Schwierigkeiten durch die Essigsäure, und die Zerstörung des Brenzcatechins durch Oxydation am Luftsauerstoff, durch wiederholtes Abdampfen im Wasserbad, ist äusserst zeitraubend. Wir zogen es deshalb meist vor, die Elektrolyse bis zum Verschwinden des Brenzcatechins fortzusetzen. Statt der für 5,5 gr nach der bei völliger Zerstörung geltenden Gleichung



berechneten 34,85 Amp.-Stunden sind dazu etwa 55 Amp.-Stunden erforderlich. Die durch Gasanalyse kontrollierte Stromausnützung ist anfänglich 97—98%, sinkt aber schon nach 8 Amp.-Stunden auf etwa 90%.

Neben Kohlendioxyd und Kohlenoxyd (dessen Menge höchstens <sup>1</sup>/<sub>20</sub> von der des Kohlendioxyds beträgt) findet man nun regel-

mässig etwas flüchtige Säuren, die durch Abdestillieren von 500 cm<sup>3</sup> des auf 600 cm<sup>3</sup> aufgefüllten Elektrolyten getrennt wurden, und welche durch den Geruch nach Buttersäure ausgezeichnet sind. Wir werden im Abschnitt C näher darauf eingehen.

Nach dem Abdestillieren wird aus der Lösung mit einem Überschuss von Baryumhydroxyd das Sulfation ausgefällt, und unmittelbar anschliessend in der Hitze durch Kohlendioxyd das überschüssige Baryumhydroxyd entfernt; man filtriert den Gesamtniederschlag ab und gewinnt durch Einengen ein ziemlich schwer lösliches Baryumsalz, das, mit Schwefelsäure zersetzt, reine Bernsteinsäure (1,14 gr) vom Smp. 184,5° liefert.

|  |                  |            |
|--|------------------|------------|
| C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> | Ber. C 40,66 0/0 | H 5,12 0/0 |
|  | Gef. „ 40,71 0/0 | „ 5,19 0/0 |

Dieser Befund steht in voller Übereinstimmung mit den alten Versuchen von *Drechsel*<sup>1)</sup> am Phenol, mit den neueren Versuchen von *R. Kempf* am Chinon und mit eigenen Beobachtungen am Hydrochinon. Elektrolysiert man ohne Diaphragma bezw. mit Wechselstrom, so wird das eigentliche Oxydationsprodukt Maleinsäure bezw. Fumarsäure an der Kathode zu Bernsteinsäure reduziert. Der allmählich ansteigende Wasserstoffverbrauch ist bei der Gasanalyse leicht festzustellen. Die Bernsteinsäure ist gegen weitere elektrochemische Oxydation recht beständig.

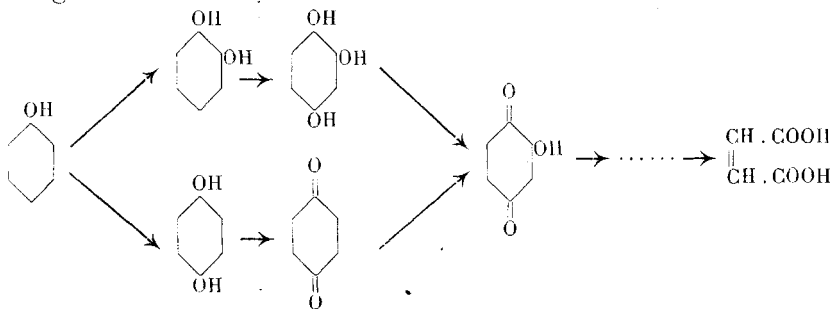
## 2. Oxydationsversuche mit Diaphragma.

Bei der Oxydation von 11 gr Brenzcatechin in 120 cm<sup>3</sup> 0,5-n. Schwefelsäure mit 0,02 Amp./cm<sup>2</sup> anodischer Stromdichte und mit einer Strommenge von 54,7 (statt 69,7 nach obiger Gleichung) Amp.-Stunden erhielten wir beim Abdestillieren des Elektrolyten auf 1/6 seines Voluméns nur untergeordnete Mengen flüchtiger Säure, die aber keine Spur von Buttersäuregeruch aufwies. Aus dem Rückstand, der durch langwieriges wiederholtes Eindampfen auf dem Wasserbad von noch unangegriffenem Brenzcatechin befreit wurde, liess sich nach dem Herausschaffen der Schwefelsäure Fumarsäure isolieren, die bei 203° zu sublimieren begann und bei höherer Temperatur verkohlte.

|  |                  |            |
|--|------------------|------------|
| C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> | Ber. C 41,37 0/0 | H 3,47 0/0 |
|  | Gef. „ 41,27 0/0 | „ 3,38 0/0 |

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 29, 229 (1884).

R. Kempf<sup>1)</sup> hat bei der elektrolytischen Weiteroxydation des Chinons Maleinsäure erhalten, während hier Fumarsäure sich ergab. Aber schon Kempf, dessen Theorien über den Oxydationsprozess wir freilich nicht in allen Stücken zu folgen vermögen, hat angenommen, dass die Maleinsäure sich unter den angewandten Bedingungen z. T. in Fumarsäure umwandle, weil er als weiteres Oxydationsprodukt Traubensäure fand. Bei der Leichtigkeit der Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure bei höherer Temperatur dürften an der arbeitenden Anode die nötigen Vorbedingungen zum Übergang in die stabilere Form vorhanden sein. Auf jeden Fall wäre es verkehrt, aus den vorliegenden Beobachtungen den Schluss zu ziehen, Maleinsäure sei das Oxydationsprodukt des Systems Hydrochinon-Chinon, Fumarsäure das Oxydationsprodukt des Brenzcatechins. Wir müssen im Gegenteil folgern, dass, mit Ausnahme der nach Buttersäure riechenden flüchtigen Fettsäuren, die elektrochemische Oxydation aus Brenzcatechin dasselbe Produkt erzeugt wie aus Hydrochinon-Chinon, und dass demnach die Reaktion über dieselben Zwischenstufen verläuft. Am wahrscheinlichsten ist ein Schema, das durch Eintritt einer Hydroxylgruppe die getrennten Oxydationswege vereinigt:



wobei freilich noch Zwischenglieder fehlen. In der Tat gab auch Oxyhydrochinon, in unserem Apparat oxydiert, Bernsteinsäure, dagegen keinen Buttersäuregeruch. Die ebenfalls diskutierbare Annahme, Brenzcatechin werde zunächst zu o-Chinon oxydiert, ist unzulässig, denn letzteres liefert bei der elektrochemischen Oxydation nur Ameisensäure<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 83, 329 (1911).

<sup>2)</sup> Bezügl. der Einzelheiten dieser Versuche vergl. F. Ackermann, Diss. Basel 1918.

## B. Das Mengenverhältnis zwischen Brenzcatechin und Hydrochinon.

Die Frage, ob bei der elektrochemischen Oxydation des Phenols hauptsächlich die p-Stelle angegriffen wird, oder ob, wie bei der sonst so ähnlichen Oxydation mit Wasserstoffperoxyd<sup>1)</sup>, zwar das primäre Hauptprodukt Brenzcatechin ist, das aber unter den Bedingungen des elektrochemischen Versuchs rasch weiter oxydiert wird, suchten wir auf verschiedenen Wegen zu beantworten.

### 1. Potentialmessungen.

Das Verhältnis der Oxydierbarkeit von Hydrochinon und Brenzcatechin wird am sichersten durch ihre Reduktionspotentiale gemessen.

Eine graue Platinelektrode in 2-n. Schwefelsäure bildete den positiven, eine Normal-Calomelektrode den negativen Pol einer Kette, deren elektromotorische Kraft bei 18°, unter Vermittlung eines Blei-Akkumulators und eines Ostwaldschen Dekadenrheostats, mit der elektromotorischen Kraft eines Cadmium-Normalelements verglichen wurde. Als Nullinstrument diente ein kleines Galvanometer von Gebrüder *Ruhstrat* in Göttingen (Empfindlichkeit:  $1^{\circ}=5 \times 10^{-6}$  Amp.). Der Zusatz von Brenzcatechin oder von Hydrochinon veranlasste dann eine Depolarisation, deren Abhängigkeit von der Konzentration Tabelle 1 zeigt.

Tabelle I.

Kette Pt / 2 - n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / n. KCl / Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / Hg.  
E. M. K. 0,286 Volt,  $\epsilon_h$  der Pt-elektrode + 0,571 Volt

| Konzentration<br>Mol/Lit. | Brenzcatechin    |              | Hydrochinon      |              |
|---------------------------|------------------|--------------|------------------|--------------|
|                           | E. M. K.<br>Volt | $\epsilon_h$ | E. M. K.<br>Volt | $\epsilon_h$ |
| 0,0015                    | 0,277            | + 0,562      | 0,270            | + 0,555      |
| 0,003                     | 0,272            | 0,558        | 0,266            | 0,551        |
| 0,006                     | 0,269            | 0,554        | 0,265            | 0,550        |
| 0,0125                    | 0,266            | 0,551        | 0,263            | 0,548        |
| 0,025                     | 0,263            | 0,548        | 0,260            | 0,545        |
| 0,05                      | 0,259            | 0,545        | 0,259            | 0,544        |
| 0,1                       | 0,256            | 0,541        | 0,257            | 0,542        |
| 0,2                       | 0,253            | 0,538        | 0,256            | 0,541        |
| 0,4                       | 0,249            | 0,534        | 0,254            | 0,539        |

<sup>1)</sup> C. F. Cross, E. J. Bevan, *Th. Heiberg*, B. 33, 2015 (1900); *Martinon*, Bl. [2] 43, 156 (1885).

Bei grosser Verdünnung ist Hydrochinon das wirksamere Depolarisationsmittel, aber von 0,05 Mol/Lit. an aufwärts kehren sich die Verhältnisse um. Man dürfte nebeneinander in einem Liter der frisch elektrolysierten Lösung etwa 5,5 gr Brenzcatechin neben ebensoviel Hydrochinon, aber höchstens 11 gr Brenzcatechin neben 22 gr Hydrochinon erwarten. Ausserdem könnte eine grosse Menge des letzteren noch in Form von Chinhydron unlöslich ausgeschieden sein, während eine analoge „Dauerform“ beim Brenzcatechin fehlt.

Eine parallel durchgeführte Serie von Potentialmessungen in neutraler Lösung zeigt Tabelle II.

**Tabelle II.**

Kette Pt/n. KCl/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hg  
E. M. K. + 0,013 Volt,  $\epsilon_h$  der Pt-elektrode + 0,298 Volt

| Konzentration<br>Mol/Lit. | Phenol           |              | Brenzcatechin    |              | Hydrochinon      |              |
|---------------------------|------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|--------------|
|                           | E. M. K.<br>Volt | $\epsilon_h$ | E. M. K.<br>Volt | $\epsilon_h$ | E. M. K.<br>Volt | $\epsilon_h$ |
| 0,0015                    | + 0,013          | + 0,298      | - 0,034          | + 0,251      | - 0,004          | + 0,281      |
| 0,003                     | + 0,013          | 0,298        | - 0,044          | 0,241        | - 0,006          | 0,279        |
| 0,006                     | + 0,012          | 0,297        | - 0,051          | 0,234        | - 0,009          | 0,276        |
| 0,0125                    | + 0,012          | 0,297        | - 0,053          | 0,232        | - 0,013          | 0,272        |
| 0,025                     | + 0,010          | 0,295        | - 0,055          | 0,230        | - 0,017          | 0,268        |
| 0,05                      | + 0,008          | 0,293        | - 0,059          | 0,226        | - 0,021          | 0,264        |
| 0,1                       | + 0,006          | 0,291        | - 0,068          | 0,217        | - 0,025          | 0,260        |
| 0,2                       | + 0,005          | 0,290        | - 0,068          | 0,217        | - 0,027          | 0,258        |
| 0,4                       | + 0,004          | 0,289        | - 0,068          | 0,217        | - 0,034          | 0,251        |

In saurer Lösung wirkt Phenol nicht messbar depolarisierend, in neutraler nur wenig. Dagegen zeigt sich, dass unter diesen Umständen Brenzcatechin durchweg viel stärker oxydiert wird als Hydrochinon, sodass also die Aussichten zur Isolierung von Brenzcatechin sich erheblich verschlechtern.

Noch energischere Depolarisation zeigen die Lösungen bei Zusatz eines Tropfens Kaliumhydroxydlösung, wobei sogar das Phenol das Potential um 0,037 Volt herabdrückt. Aus den älteren Versuchen von *Bartoli* und *Papasogli*<sup>1)</sup> lässt sich ersehen, dass nur amorphe, schlecht charakterisierbare Stoffe erhalten werden, wenn

<sup>1)</sup> G. 14, 103 (1884).

die elektrochemische Oxydation des Phenols in alkalischer Lösung erfolgt. Indes gelang es uns, durch Anwendung einer Quecksilberanode und einer Tonzelle aus der Lösung von Phenol in n. Natriumhydroxyd die von *O. Dimroth*<sup>1)</sup> beschriebenen Mercurierungsprodukte elektrochemisch darzustellen, die aus der Reaktionsmasse als o-Oxyphenylmercurichlorid, als p-Oxyphenylmercurichlorid und als Oxyphenyldimercurichlorid isoliert wurden.

Eine letzte Reihe von Messungen (Tabelle III) berücksichtigt die Verhältnisse der eigentlichen Oxydationsversuche, indem das Potential einer arbeitenden Bleidioxidanode in Schwefelsäure allein und unter Zusatz der drei Depolarisatoren bei wachsender Stromdichte ermittelt wurde. Man muss dabei rasch verfahren, denn die Oxydationsprodukte des Phenols und des Brenzcatechins bilden eine unlösliche Haut auf der Anode, die jede Messung illusorisch macht. Etwas günstiger liegen die Verhältnisse beim Hydrochinon, indem die sich ausscheidenden strahlenartig herauswachsenden Nadeln des grünen Chinhydrons Lücken zur Benutzung offen lassen.

**Tabelle III.**

Anode: PbO<sub>2</sub> Elektrolyt: n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
Konzentration des Depolarisators: 0,2 Mol/Lit. Temp. 18°.

| Stromdichte<br>Amp./cm <sup>2</sup> | n. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |                      | Phenol   |              | Brenzcatechin |              | Hydrochinon |              |
|-------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------|--------------|---------------|--------------|-------------|--------------|
|                                     | E. M. K.                          | $\epsilon_h$<br>Volt | E. M. K. | $\epsilon_h$ | E. M. K.      | $\epsilon_h$ | E. M. K.    | $\epsilon_h$ |
| 0,005                               | 1,76                              | + 2,04               | 1,34     | + 1,62       | 0,92          | + 1,20       | 1,08        | + 1,36       |
| 0,01                                | 1,79                              | 2,06                 | 1,37     | 1,65         | 0,97          | 1,25         | 1,11        | 1,39         |
| 0,02                                | 1,81                              | 2,09                 | 1,41     | 1,69         | 0,99          | 1,27         | 1,14        | 1,42         |
| 0,03                                | 1,82                              | 2,10                 | 1,42     | 1,70         | 1,03          | 1,31         | 1,15        | 1,43         |
| 0,04                                | 1,84                              | 2,12                 | 1,44     | 1,72         | 1,05          | 1,33         | 1,18        | 1,46         |
| 0,05                                | 1,87                              | 2,15                 | 1,45     | 1,73         | 1,08          | 1,36         | 1,19        | 1,47         |

Auch hier zeigt sich durchweg schlagend, dass Brenzcatechin am stärksten depolarisierend wirkt.

Aus allen Potentialmessungen ist demnach der Schluss zu ziehen, dass das Verhältnis Brenzcatechin: Hydrochinon, das am Ende der Elektrolyse in der Lösung vorliegt, nichts aussagen kann über das Verhältnis, in dem die beiden Isomeren entstehen.

<sup>1)</sup> B. 31, 2154 (1898); 32, 758 (1899); 35, 2853 (1902).

Denn das Brenzcatechin wird sofort nach seiner Bildung weiteroxydiert, und nur in saurer Lösung kann eine geringe Konzentration davon neben einer höhern von Hydrochinon erhalten bleiben.

2. Bestimmung der Kohlendioxydausbeute.

Der Plan zu diesen Versuchen gründete sich auf folgende Überlegung: Brenzcatechin und Hydrochinon geben bei der elektrochemischen Oxydation Kohlendioxyd, und zwar das erste viel mehr als das zweite. Bestimmt man nun die Kohlendioxydausbeute aus Phenol unter den gleichen Umständen, so kann man daraus auf das Mengenverhältnis der isomeren Dioxybenzole zurückschliessen.

Bei der Messung der Ausbeute an Kohlendioxyd spielen sowohl Apparatur als auch Strommenge eine Rolle, wie folgende Versuche mit Brenzcatechin zeigen.

Tabelle IV.

5,5 gr Brenzcatechin, 60 cm<sup>3</sup> 0,5 - n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Bleianode, anodische Stromdichte 0,02 Amp./cm<sup>2</sup>.

| Strommenge in Amp.-Stdn.       | 1      | 6      | 13,4 <sup>1)</sup> |
|--------------------------------|--------|--------|--------------------|
| a) ohne Diaphragma             |        |        |                    |
| gr CO <sub>2</sub> Gesamt      | 0,1566 | 1,3326 | 3,1961             |
| gr CO <sub>2</sub> /Amp.-Stde. | 0,1566 | 0,2221 | 0,2385             |
| b) mit Diaphragma              |        |        |                    |
| gr CO <sub>2</sub> Gesamt      | 0,1712 | 1,4514 | 3,3234             |
| gr CO <sub>2</sub> /Amp.-Stde. | 0,1712 | 0,2419 | 0,2480             |

Mit steigender Strommenge wächst die Stromausbeute an CO<sub>2</sub>; die Kathode mildert die Oxydation erheblich und erlaubt, einen grössern Teil des Brenzcatechins in wasserlösliche flüssige und feste Produkte zu verwandeln.

Für die Vergleichsversuche wurde durchweg eine anodische Stromdichte von 0,02 Amp./cm<sup>2</sup> und eine Konzentration von 1,5 gr Ausgangsmaterial auf 30 cm<sup>3</sup> 0,5 - n. Schwefelsäure angewandt. Die Strommenge betrug beim Phenol 10 Amp.-Stunden, bei den beiden Dioxybenzolen 5 Amp.-Stunden.

<sup>1)</sup> Etwas mehr als ein Drittel der zur völligen Zerstörung berechneten.



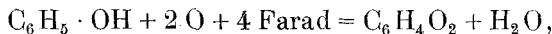
Tabelle V.

| Ausgangsmaterial   | Phenol | Brenzcatechin | Hydrochinon |
|--------------------|--------|---------------|-------------|
| gr CO <sub>2</sub> | 1,1141 | 1,0435        | 0,1193      |

Die Summe der Kohlendioxydausbeuten aus Brenzcatechin und Hydrochinon (1,1628 gr) ist fast genau gleich der Kohlendioxydausbeute aus Phenol. Man kann daraus den Schluss ziehen, dass bei der Phenolelektrolyse ungefähr gleichviel Brenzcatechin und Hydrochinon entstehen.

3. Direkte Bestimmung des Hydrochinons.

Früher<sup>1)</sup> wurde ein Ausbeutemaximum für Hydrochinon bei einer Stromdichte von 0,0025 Amp./cm<sup>2</sup> beobachtet, aber nicht näher begründet. Wir haben diese Versuche wieder aufgenommen und ergänzt durch die gleichzeitige Bestimmung der Diphenole, die sich als unlösliche Harze ausscheiden, und des gasförmig entweichenden Kohlendioxyds. In allen Versuchen wurden 1,5 gr Phenol auf 30 cm<sup>3</sup> 2-n. Schwefelsäure und eine Strommenge von 1,7 Amp.-Stunden, entsprechend der Gleichung



angewandt. Am Schluss des Versuchs wurde mit Schwefeldioxyd behandelt, um Chinon und Chinhydrin in Hydrochinon überzuführen.

Tabelle VI.

| Stoffausbeute in gr<br>an | Stromdichte in Amp./cm <sup>2</sup> |        |        |        |        |
|---------------------------|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
|                           | 0,00125                             | 0,0025 | 0,005  | 0,01   | 0,02   |
| Hydrochinon               | 0,34                                | 0,40   | 0,33   | 0,31   | 0,28   |
| Kohlendioxyd              | 0,0985                              | 0,1271 | 0,1325 | 0,1494 | 0,1546 |
| Diphenole (Harz)          | 0,22                                | 0,30   | 0,44   | 0,33   | 0,29   |

Sobald die Stromdichte soweit gestiegen ist, um die Oxydation überhaupt zu ermöglichen, so wächst die Ausbeute an Hydro-

1) St. 2015.

chinon und erreicht beim zweiten Versuch (in Übereinstimmung mit dem frühern Befund) ihr Maximum. Bei weiterer Steigerung aber fällt auch das Hydrochinon in immer stärkerer Masse der Zerstörung unter Bildung von Kohlendioxyd anheim, weshalb nur noch die Ausbeute an jenem ansteigt. Für die Bestimmung der Menge des Brenzcatechins genügen indes diese Versuche nicht. Denn erstens steckt zukünftiges Brenzcatechin in Form des *o*, *p*'-Diphenols und des *o*-Oxyphenyläthers im „Harz“, zweitens konnte das tatsächlich vorhandene Brenzcatechin wegen seiner geringen Menge nicht bestimmt werden, und drittens ist von seinen weiteren Abbauprodukten nur das Kohlendioxyd gemessen worden. Die Versuchsreihe widerspricht nicht der Annahme von der Bildung gleicher Mengen der beiden Isomeren, aber sie bringt auch keine Stütze dafür.

### C. Die flüchtigen Fettsäuren aus Brenzcatechin.

*E. Drechsel* hat bei der Wechselstromelektrolyse des Phenols die Bildung von Buttersäure und Valeriansäure neben Ameisensäure wahrscheinlich gemacht. Ameisensäure ist ein bei elektrolitischen Oxydationen sehr häufig anzutreffendes Abbauprodukt; aber das Auftreten von Buttersäure und Valeriansäure bedarf der Aufklärung.

Wir machten nun die Beobachtung, dass der Geruch nach Buttersäure regelmässig bei der elektrochemischen Oxydation des Phenols auftritt, sobald man ohne Diaphragma arbeitet, dass er aber viel stärker zu bemerken ist, wenn Brenzcatechin unter denselben Bedingungen elektrolysiert wird. Die Menge dieser Fettsäuren ist indes sehr klein; wir haben sie, wie im Abschnitt A geschildert, jeweils durch Destillation mit Wasserdampf getrennt und dann mit Barytlösung titriert. Tabelle VII gibt einen Überblick der Veränderung der Ausbeute im Verlauf der Elektrolyse.

**Tabelle VII.**

5,5 gr Brenzcatechin in 60 cm<sup>3</sup> 0,5-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Anodische Stromdichte 0,02 Amp./cm<sup>2</sup>.

|                                      |      |      |       |      |      |      |      |      |
|--------------------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| Strommenge in Amp.-Stdn              | 3,35 | 6,7  | 10,05 | 12,0 | 13,4 | 20,1 | 26,8 | 56,0 |
| Säuremenge in cm <sup>3</sup> 0,1-n. | 2,83 | 4,08 | 4,37  | 4,68 | 5,03 | 5,01 | 5,02 | 3,92 |

Die flüchtigen Säuren entstehen demnach nur in der ersten Periode der Elektrolyse, und ihre Menge verändert sich später nicht mehr. Man kann die sehr bescheidene Ausbeute durch Erhöhung der Konzentration des Brenzcatechins auf das Anderthalbfache steigern; die Konzentration der Schwefelsäure hat keinen Einfluss.

Zur richtigen Wertung der Ausbeutezahlen ist noch zu sagen, dass es sich keineswegs um eine einzelne reine Fettsäure handelt, sondern dass das am Buttersäuregeruch kenntliche höhere Homologe mit niedrigen Homologen, vermutlich mit der unvermeidlichen Ameisensäure, gemischt ist, wie die Analyse des Silbersalzes beweist (gef. 60,05 und 60,30% Ag, ber. für Butyrat 55,35, für Propionat 59,62, für Acetat 64,63, für Formiat 70,56% Ag).

Da die „Buttersäure“ nur aus Brenzcatechin, nicht aber aus Hydrochinon erhalten wird, so stellt sie tatsächlich ein für das Brenzcatechin charakteristisches Elektrolysenprodukt vor. Leider lässt es sich nicht zur Bestimmung der Brenzcatechinausbeute aus Phenol verwenden; die stets vorhandene, auch aus Hydrochinon entstehende Ameisensäure stört. Weil die „Buttersäure“ nur bei Mitwirkung der Kathode entsteht, so verdankt sie ihre Bildung entweder der Reduktion eines ersten Oxydationsproduktes des Brenzcatechins, oder der Oxydation eines ersten Reduktionsproduktes desselben. Die erste Annahme kann nicht richtig sein, denn Oxyhydrochinon gibt bei der Elektrolyse keine Buttersäure. So bleibt nur die zweite Möglichkeit bestehen: Reduktion von Brenzcatechin und nachherige Oxydation des Hydrierungsproduktes.

In der Tat fanden wir, dass an gut präparierten Bleikathoden, und noch viel rascher an frisch und dick platinieren Platin-kathoden Brenzcatechin elektrolytisch entwickelten Wasserstoff verbraucht und zu Cyclohexanol reduziert wird.

Die präparative Darstellung erfolgte in Portionen von 2,2 gr Brenzcatechin in 50 cm<sup>3</sup> 2 - n. Schwefelsäure, in einem grossen Platintiegel von 68 cm<sup>2</sup> dick platinierter arbeitender Oberfläche, mit einer Stromdichte von 0,07 Amp./cm<sup>2</sup>; die Anode war in eine Tonzelle eingeschlossen. Erst nach etwa 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden entwickelten sich am Platinschwarz Gasbläschen. Auf der Oberfläche der Lösung schwammen Öltropfen von amyalkohol-ähnlichem Geruch,

die mit Wasserdampf abdestilliert, mit Pottasche ausgesalzen und mit Äther aufgenommen wurden. Das erhaltene Cyklohexanol siedete bei 160,5° und erstarrte bei 15—18°.

|                                  |                |           |
|----------------------------------|----------------|-----------|
| C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O | Ber. C 71,93 % | H 12,09 % |
|                                  | Gef. „ 72,07 % | „ 11,96 % |

Die bisher bekannt gewordene Hydrierung von Brenzcatechin<sup>1)</sup> führt zu Hexahydrobrenzcatechin = Cyklohexandiol. Früher<sup>2)</sup> haben wir gefunden, dass auch Phenol elektrolytisch-katalytisch an Platinschwarzkatoden Cyklohexanol liefert; aber Brenzcatechin ist viel leichter reduzierbar, weil es schon an präparierten Bleikathoden einen messbaren Wasserstoffverbrauch aufweist, was bei Phenol nicht der Fall ist.

Es war nun noch zu prüfen, ob Cyklohexanol bei der elektrolytischen Oxydation an Bleidioxidanoden Fettsäuren vom Geruch der Buttersäure liefert. Das ist nun leicht nachzuweisen; man macht den Elektrolyten zunächst mit Pottasche alkalisch und treibt das entstandene Cyklohexanon mit Wasserdampf über. Wird dann angesäuert und von neuem destilliert, so zeigt sich der typische Buttersäuregeruch; in der Lösung steckt ausserdem noch Maleinsäure<sup>3)</sup>. Dass die Ausbeute an Buttersäure aus Brenzcatechin nicht hoch ist, kann bei dem verwickelten Ineingreifen von Oxydation und Reduktion nicht Wunder nehmen.

#### D. Die hochsiedenden Rückstände der Diphenole.

Bei der Aufarbeitung des aus Phenol erhaltenen Gemisches der Diphenole und des o-Oxyphenyläthers bleibt ein bedeutender Rückstand, fast 4/5 der gesamten, oberhalb des Siedepunkts des Phenols übergehenden Öle, der auch im Vakuum einen so hohen Siedepunkt unter gleichzeitiger Zersetzung aufwies, dass auf eine fraktionierte Destillation verzichtet werden musste<sup>4)</sup>. Der Rückstand bildete ein dunkles Harz, das vollständig in Alkali löslich war, also noch Phenolcharakter besass.

Um die Natur dieses Stoffes aufzuklären, unterwarfen wir etwa 130 gr desselben in kleinen Portionen der Destillation mit Zinkstaub. Leider zersetzt sich dabei der grösste Teil der Substanz, sodass nur 3,1 gr eines in Natronlauge unlöslichen Destillats gewonnen wurden. Von diesem waren zirka 2 gr Diphenyl vom Smp. 71°. Seine Gegenwart deutet darauf hin, dass in dem hochsiedenden Rückstand Tetraoxybiphenyle (Bibrenzcatechin oder Bihydrochinon) stecken, denn die Dioxybiphenyle waren vorher durch Destillation entfernt worden.

<sup>1)</sup> P. Sabatier et A. Mailhe, C. R. 146, 1193 (1908).    <sup>2)</sup> St. 2010, 2015.

<sup>3)</sup> St. 2016.    <sup>4)</sup> Br. 285.

Aus dem Rest des Zinkstaubdestillats liessen sich zwei, in weissen Nadeln krystallisierende Stoffe isolieren, von denen der eine bei 85°, der andere bei 204—205° schmolz. Die mit sehr geringen Substanzmengen durchgeführten Analysen<sup>1)</sup> ergaben für beide Stoffe dieselbe Zusammensetzung, die sich am besten mit der Formel eines Biphenyläthers  $C_6H_5 - C_6H_4 - O - C_6H_4 - C_6H_5$  vereinigen lässt. Demnach wären im hochsiedenden Rückstand halbseitige Aether der Diphenole  $HO \cdot C_{12}H_8 - O - C_{12}H_8 \cdot OH$  enthalten, die bei der Reduktion in Biphenyläther übergehen müssten. Von beiden Körperklassen sind mehrere Isomere denkbar; aber bis jetzt ist kein Vertreter bekannt, sodass eine nähere Identifizierung zurzeit unmöglich ist.

### E. Elektrochemische Oxydation des o-Kresols.

540 gr o-Kresol wurden in 2,5 Liter n. Schwefelsäure in einem grossen Bleitopf durch einen kräftigen Rührer suspendiert und gelöst, und bei einer anodischen Stromdichte von 0,0025 Amp./cm<sup>2</sup> ohne Diaphragma mit 135,3 Amp.-Stdn. oxydiert; die Zufuhr von einem Atom Sauerstoff auf eine Molekel Kresol würde 134 Amp.-Stdn. verlangen. Im Verlauf der Elektrolyse bildete sich eine schwarzbraune Ölschicht, deren Menge sich fortwährend vermehrte.

Aus der wässrigen Lösung liess sich nach der Reduktion mit Schwefeldioxyd und dem Abtreiben des unangegriffenen o-Kresols mit Wasserdampf Toluhydrochinon ausziehen; dieses Produkt war schon früher bei einem viel kleineren, bis zum Verschwinden der Harzschicht fortgesetzten Versuch<sup>2)</sup> festgestellt worden.

Die Ölschicht lieferte bei der Destillation unter 9 mm Druck eine sofort krystallinisch erstarrende Fraktion vom Sdp. 230°, im Gewichte von 29 gr. Der nicht destillierbare Rückstand (28,5 gr) war vergleichsweise viel geringer als beim Phenol; im o-Kresol beschränkt offenbar die Methylgruppe die Fähigkeit zur Bildung von Kondensationsprodukten.

Die krystallinisch erstarrende Fraktion sowohl als auch ihr Vorlauf gab beim Umkrystallisieren aus Toluol weisse Krystalle vom Smp. 161°, die in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich sind, mit Ferrichlorid einen grasgrünen, flockigen

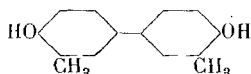
|                           |                  |            |
|---------------------------|------------------|------------|
| 1) Smp. 85° . . . . .     | Gef. C 90,77 0/0 | H 6,22 0/0 |
| Smp. 204—205° . . . . .   | Gef. „ 89,12 0/0 | „ 5,89 0/0 |
| $C_{24}H_{18}O$ . . . . . | Ber. „ 89,40 0/0 | „ 5,63 0/0 |

2) St. 2017.

Niederschlag geben und von roher, konzentrierter Schwefelsäure blaugrün gelöst werden.

|                   |                |          |
|-------------------|----------------|----------|
| $C_{14}H_{14}O_2$ | Ber. C 78,46 % | H 6,59 % |
|                   | Gef. „ 78,78 % | „ 6,77 % |

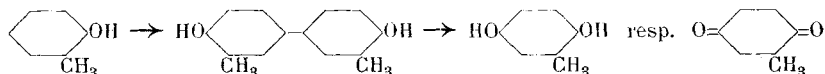
Es handelt sich demnach um das von *Geuther*<sup>1)</sup> und *Hobbs*<sup>2)</sup> aus *o*-Toluidin über die Tetrazoverbindung dargestellte *o*-Dikresol



was wir durch Darstellung des *o*-Dikresol-Diacetats bestätigten. Das letztere, aus Alkohol krystallisiert, schmolz bei 135,5°; *Hobbs* gibt 131° an.

|                   |                |          |
|-------------------|----------------|----------|
| $C_{18}H_{18}O_4$ | Ber. C 72,45 % | H 6,08 % |
|                   | Gef. „ 72,33 % | „ 5,92 % |

Nach den bisher isolierten Produkten zu schliessen, verläuft also die elektrochemische Oxydation des *o*-Kresols nach dem Schema



Das ebenfalls erwartete Isohomobrenzcatechin haben wir noch nicht fassen können.

#### F. Elektrochemische Oxydation des *p*-Kresols.

Wir arbeiteten genau nach derselben Vorschrift wie bei der Oxydation des *o*-Kresols und extrahierten die wässrige Schicht mit Äther. Beim Behandeln des Produktes mit Benzol erhielten wir zu unserer Überraschung Toluhydrochinon vom Smp. 123,5°, in Form weisser schuppiger Blättchen, die mit Eisenchlorid Chinongeruch, mit Natronlauge blaugrüne, schnell in braun umschlagende, und mit Chlorkalk blaugrüne Färbung gaben.

|             |                |          |
|-------------|----------------|----------|
| $C_7H_8O_2$ | Ber. C 67,71 % | H 6,50 % |
|             | Gef. „ 67,60 % | „ 6,39 % |

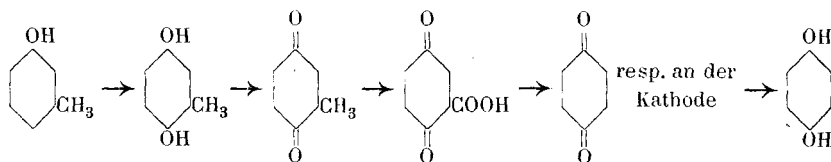
Ausserdem fanden wir in Übereinstimmung mit dem frühern Versuch<sup>3)</sup> Hydrochinon.

<sup>1)</sup> B. 21, 749 (1888).

<sup>2)</sup> B. 21, 1067 (1888).

<sup>3)</sup> St. 2017; damals wurde, nach längerem Elektrolysieren, auch Phenol nachgewiesen.

Die Bildung des Toluhydrochinons klärte sich bald auf, da es gelang, in dem verwendeten p-Kresol, nach der vorzüglichen Methode von F. Raschig<sup>1)</sup>, einen Gehalt von m-Kresol nachzuweisen. Damit wird auch eine neue Erklärung für die Bildung des Hydrochinons möglich; statt der Annahme von p-Oxybenzaldehyd als Zwischenprodukt, kann die Reaktion über Toluhydrochinon verlaufen, das, wie der Versuch bewies, bei der elektrochemischen Weiteroxydation Chinon gibt, sodass also das m-Kresol für beide Hydrochinone den Ausgangspunkt darstellen würde:



Neben den zwei Hydrochinonen fand sich in geringer Menge ein durch grüne Farbreaktion mit Ferrichlorid ausgezeichnete Stoff, vermutlich Homobrenzcatechin.

Die Ölschicht gab bei der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck zunächst Wasser und viel unverändertes p-Kresol, und aus dem Rest (168,6 gr) eine Fraktion vom Sdp. 190—205° (61,3 gr), eine zweite vom Sdp. 261—270° (39,2 gr) und einen auch bei 360° Badtemperatur nicht mehr destillierenden Rückstand (68 gr).

Die Fraktion vom Sdp. 200° (10 mm Druck) erstarrt in der Vorlage krystallinisch und wurde aus Toluol, dann aus Benzol umkrystallisiert. Der Stoff bildet rein weisse, viereckige Krystalle vom Smp. 153—153,5° und erwies sich als das p-Dikresol von J. Helle<sup>2)</sup>. Er gibt den Smp. zu 143° an.

|                   |                |          |
|-------------------|----------------|----------|
| $C_{14}H_{14}O_2$ | Ber. C 78,46 % | H 6,59 % |
|                   | Gef. „ 78,43 % | „ 6,48 % |

Zur besseren Charakterisierung stellten wir das p-Dikresol-diacetat dar, das aus wässrigem Alkohol in weissen, farnkrautartig aneinandergereihten Nadeln krystallisiert und bei 88° schmilzt. Es ist in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Wasser schwer löslich.

|                   |                |          |
|-------------------|----------------|----------|
| $C_{18}H_{18}O_4$ | Ber. C 72,45 % | H 6,08 % |
|                   | Gef. „ 72,40 % | „ 5,90 % |

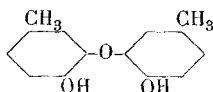
<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. **13**, 759 (1900).

<sup>2)</sup> A. **270**, 366 (1892).

Die Fraktion vom Sdp. 261—270° erstarrt ebenfalls in der Vorlage zu einer bräunlich-gelben, harzartigen Masse; man löst sie in möglichst wenig heissem Xylol, lässt erkalten, presst die noch klebrigen Krystalle auf dem Tonteller ab, nimmt in der fünffachen Menge Alkohol auf und fällt die siedende Lösung mit Wasser, das bis zur beginnenden Trübung zugesetzt wird. So erhält man weisse, glänzende Blättchen vom Smp. 196°; die Ausbeute an reinem Produkt ist leider gering (2,3 gr). Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $C_{14}H_{14}O_3$ .

|                   |                       |                |
|-------------------|-----------------------|----------------|
| $C_{14}H_{14}O_3$ | Ber. C 73,01 %        | H 6,13 %       |
|                   | Gef. „ 72,95, 73,08 % | „ 6,68, 6,29 % |

Der Stoff enthält somit ein Sauerstoffatom mehr als das p-Dikresol; er ist in Alkali vollkommen löslich. Wir betrachten ihn als 2,2'-Dioxy-5,5'-Dimethyl-Phenyläther

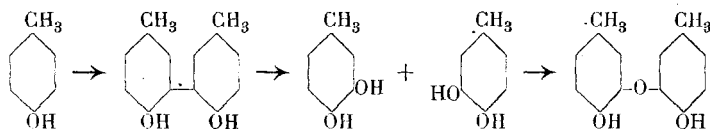


entstanden durch Anhydrierung von Homobrenzcatechin, ganz ähnlich wie der o-Oxyphenyläther durch gemeinsame Anhydrierung von Brenzcatechin und Phenol sich bei der Phenolelektrolyse bildet. Die Zusammensetzung seines Acetylderivates beweist, dass nur zwei von den drei Sauerstoffatomen acetylierbar sind.

2,2'-Diacetoxy-5,5'-Dimethyl-Phenyläther, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen, scheidet sich leicht ölig ab und krystallisiert aus Alkohol, in dem es spielend leicht löslich ist, durch Verdunsten im Vakuumexsikkator, in kleinen Nadelchen vom Smp. 111—112°.

|                   |                       |                |
|-------------------|-----------------------|----------------|
| $C_{18}H_{18}O_5$ | Ber. C 68,76 %        | H 5,77 %       |
|                   | Gef. „ 68,99, 69,09 % | „ 5,85, 5,85 % |

Die bisher beobachteten Oxydationsprodukte des p-Kresols erlauben also die Aufstellung des Schemas





Im Gegensatz zum Verhalten des Phenols und des o-Kresols sind im vorliegenden Fall, wegen Besetzung der p-Stelle, die o-Derivate das Hauptprodukt. An Stelle des erwarteten Homobrenzcatechins tritt sein Halbäther. Von den daneben beobachteten p-Derivaten entstammt das Toluhydrochinon sicher, das Hydrochinon vielleicht zum Teil dem als Beimengung vorhandenen m-Kresol.

Basel, Anorganische Abteilung der chemischen Anstalt,  
September 1918.

---

**Liste bibliographique**  
**des travaux de chimie faits en Suisse**  
**1919.**

---

**Janvier.**

1. *Allemann (O.)*. Zur Frage der Milchgerinnung und der physikalischen Beschaffenheit des Milchkoagulums. Liebefeld-Bern. Schweiz. milchwirtschaftl. Anst. — Kolloid-Zeitschr. **24**, 27.
2. *Kasperowicz (Witold)*. Ueber den absoluten Nullpunkt. Zürich. — Schweiz. elektrotechn. Zeitschr. **16**, 1.
3. *Kasperowicz (Witold)*. Ueber das Schmelzen der Metalle mit Heissluft. Zürich. — Ch.-Z. **43**, 9.
4. *Kehrmann (F.)* und *Zybs (Pauline)*. Ueber Aminoderivate des N-Methylphenazthioniums. Lausanne. Org. Lab der Univ. — B. **52**, 130.
5. *Kohlschütter (V.)* und *Hänni (P.)*. Zur Kenntnis des graphitischen Kohlenstoffs und der Graphitsäure. Bern. — Z. an. Ch. **105**, 121.
6. *Last (Erwin)*. Ueber die quantitative Bestimmung von geringen Zuckermengen bei Gegenwart von höheren und niederen Eiweissabbauprodukten. Bern. Physiol. Inst. der Univ. — Bio. Z. **93**, 66.
7. *Reutter de Rosemont (L.)*. Contribution à l'étude de nouvelles méthodes d'extraction et de dosage des alcaloïdes. Genève. — Bull. des Sc. pharmacol. **26**, 23.
8. *Schweizer (Charles)*. Le procédé aux sels minéraux dans la brasserie. Winterthur. — Schw. Ch. Z. **1919**, 5.

**Février.**

9. *Abelin (J.)*. Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Wirkung der proteinogenen Amine. Wirkung der proteinogenen Amine auf den Stickstoffwechsel schilddrüsenloser Hunde. Bern. Physiol. Inst. der Univ. — Bio. Z. **93**, 128.