

Ueber Elektrolyse des Phenols mit Wechselströmen¹⁾;

von

E. Drechsel.

Vor etwa vier Jahren habe ich in einer Abhandlung über „Elektrolysen und Elektrosynthesen“²⁾ mitgetheilt, dass bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Phenol, schwefelsaurer und doppeltkohlensaurer Magnesia mit Wechselströmen ausser der erwarteten Phenolätherschwefelsäure auch eine Anzahl anderer Produkte entsteht, von denen ich diejenigen, welche nach dem Abdestilliren des unangegriffenen Phenols in der wässrigen Lösung zurückgeblieben waren, ebenfalls untersucht hatte. Schon damals war es mir aber aufgefallen, dass das abdestillirte Phenol einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch besass, welcher auf die Anwesenheit eines anderen Körpers hinzudeuten schien; ich habe deshalb später dieses Phenol näher untersucht und will die gewonnenen Resultate im Folgenden kurz mittheilen.

Das erwähnte Destillationsprodukt war eine wässrige Flüssigkeit, in welcher ölige, etwas röthlich gefärbte Tropfen herumschwammen; durch Zusatz von Natronlauge wurden dieselben grossentheils, aber nicht völlig in Lösung gebracht, worauf der eigenthümliche aromatische Geruch stärker hervortrat. Nun wurde das Ganze mit kleinen Mengen Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium entwässert, filtrirt und fractionirt. Bis 100° ging hauptsächlich Aether über, von 100°—174° nur wenig, von 174°—180° die grösste Menge (II), von 180°—190° der Rest (III), im Kölbchen blieben nur ein paar braune Tropfen. II und III besaßen einen etwas unangenehmen Geruch, der aber auf

¹⁾ Aus den Berichten der K. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. (Sitzung vom 14. Mai 1888) vom Verf. mitgetheilt. D. Red.

²⁾ Dies. Journ. [2] 29, 229.

Zusatz von etwas Natronlauge verschwand und einem angenehmen, pfeffermünzähnlichen Platz machte; beide Fractionen schienen noch etwas Phenol zu enthalten, wenigstens färbte sich ihre wässrige Lösung mit Eisenchlorid schwach violett. Beide wurden daher vereinigt, in einem Scheidetrichter in wenig conc. Natronlauge gelöst und durch Zusatz von Wasser theilweise wieder als Oel abgeschieden; die von diesem getrennte wässrige Flüssigkeit wurde (unter Zusatz eines Stückchens Zink um das Stossen zu vermeiden) abdestillirt bis keine Oeltropfen mehr übergingen, dann wurde das Destillat zu dem durch Wasser abgeschiedenen Oel gegeben und im Scheidetrichter unter Zusatz von etwas Aether, welcher die Klärung wesentlich förderte, absitzen gelassen. Die ätherische Lösung wurde sodann durch Chlorcalcium entwässert und destillirt; nachdem der Aether entwichen, ging die übrige Flüssigkeit zwischen 153° und 178° über. Die wässrige Lösung derselben gab mit Millon's Reagens schöne Roth-Purpurfärbung, mit Bromwasser einen Niederschlag, aber mit Eisenchlorid keine Färbung. Durch fractionirte Destillation konnte die geringe Menge Flüssigkeit, welche nach den angeführten Reactionen noch etwas Phenol zu enthalten schien, nicht zerlegt werden; eine Analyse derselben, welche Hr. Dr. L. Reese auszuführen die Güte hatte, ergab folgende Werthe:

0,3210 Grm. Substanz lieferten 0,8421 Grm. $\text{CO}_2 = 71,54\%$ C,
und 0,3063 Grm. $\text{H}_2\text{O} = 10,60\%$ H.

Für einen Körper $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ berechnet sich der Gehalt an Kohlenstoff zu 73,5%, an Wasserstoff zu 10,2% — Werthe, denen sich die durch die Analyse gefundenen so weit nähern, dass die Annahme, ein Körper $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ sei der Hauptbestandtheil der vorliegenden Flüssigkeit, viel Wahrscheinlichkeit hat. Beiläufig möge noch erwähnt werden, dass ein Wasserstoffgehalt von 2% den Kohlenstoffgehalt auf 72% herabdrücken, den Wasserstoffgehalt aber nicht verändern würde, wonach die Anwesenheit einer kleinen Menge einer wasserstoffreicheren Verbindung, vielleicht $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, vorauszusetzen ist.

Um eine etwas grössere Menge Substanz zur Verfügung zu bekommen, habe ich im vergangenen Herbst eine

neue Menge Phenol bei Gegenwart von schwefelsaurer und doppeltkohlenaurer Magnesia in wässriger Lösung der Elektrolyse mit Wechselströmen unterworfen und habe aus der resultirenden Lösung ebenfalls eine kleine Menge der aromatisch riechenden Flüssigkeit in ähnlicher Weise, wie oben angegeben, abscheiden können, allein auch jetzt führte die fractionirte Destillation zu keinem Resultate, insofern als die Flüssigkeit keinen constanten Siedepunkt zeigte und stets die oben angeführten, die Anwesenheit von Phenol andeutenden Reactionen gab. Da auch einige andere Trennungsversuche vergeblich waren, und ich vermuthete, dass hier ein ketonähnlicher Körper $C_6H_{10}O$ vorliegen müsse, so versuchte ich die Einwirkung von Phenylhydrazin, um vielleicht auf diese Weise zu einer krystallirenden Verbindung zu gelangen. Ich versetzte daher das Oel mit einem Ueberschusse von Phenylhydrazin, wobei Trübung und Erwärmung eintrat, und erhitzte einige Zeit im siedenden Wasserbade; dann fügte ich Eisessig hinzu und fällte die Lösung durch Eiswasser, wodurch ein in weissen Nadeln krystallisirender Körper ausgeschieden wurde. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Abpressen zwischen Papier brachte ich denselben über Schwefelsäure unter verminderten Druck; leider zeigte sich aber der Körper sehr leicht zersetzlich, so dass er bald eine braune Färbung an der Oberfläche annahm. Deshalb unterwarf ich ihn nun, in der Hoffnung das ursprüngliche Oel wieder zu erhalten, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure der Destillation, allein mit den Wasserdämpfen gingen anfangs nur ein paar Tropfen eines nach Pfeffermünze riechenden Oeles über, später geringe Mengen blättriger Krystalle nebst einer gelb gefärbten, schön grün fluorescirenden wässrigen Lösung. Die Hauptmenge der Substanz schwamm in grossen schwarzen Tropfen in der verdünnten Säure im Destillirkolben umher, und erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Zunächst versuchte ich dieselbe durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen; sie schoss beim Erkalten der heissen Lösung in kleinen rhombischen Täfelchen an, welche indessen sich im Lichte an der Oberfläche noch schwach bräunten. Bei der Analyse

68 Drechsel: Ueber Elektrolyse des Phenols

der über Schwefelsäure getrockneten Substanz erhielt Hr. Dr. Reese folgende Werthe (I):

1. 0,2471 Grm. Substanz gaben 0,7680 Grm. $\text{CO}_2 = 84,77\%$ C und 0,1695 Grm. $\text{H}_2\text{O} = 7,62\%$ H.
2. 0,2323 Grm. Substanz gaben 15,3 Ccm. N bei 756,4 Mm. Druck und $5,5^\circ = 8,00\%$ N.

Da die Bräunung der Substanz im Lichte und an der Luft darauf hinzudeuten schien, dass dieselbe noch nicht ganz rein sei, so dampfte ich die alkoholischen Mutterlaugen ein und reinigte die Substanz durch mehrmalige Sublimation im luftverdünnten Raume bei 140° — 150° , nachdem ich mich durch besondere Versuche überzeugt hatte, dass das Sublimat aus Alkohol in genau denselben Formen unter dem Mikroskope auskrystallisirte, wie die nicht sublimirte Substanz. Die ursprünglich beabsichtigte Destillation mit Wasserdämpfen erwies sich als unthunlich, da die Substanz mit diesen zu wenig flüchtig war; das übergegangene Wasser hatte gelbe Farbe und schön grüne Fluorescenz. Zur Sublimation im luftverdünnten Raume diente mir mit bestem Erfolge ein kleines Fractionirkölbchen, an dessen Ableitungsröhre ein Glashahn angeschmolzen war; in das weite Rohr war mittelst eines Korkes ein nicht zu dünnwandiges Substanzröhrchen eingesetzt, welches bis in die Mitte der Kugel reichte und beständig von einem kalten Wasserstrom durchflossen wurde. Nachdem die Substanz in die Kugel gebracht war, wurde dieses Kühlrohr eingesetzt, die Luft mit einer Strahlpumpe ausgepumpt, der Hahn geschlossen und nun die Kugel in ein Paraffinbad versenkt, welches auf 140° — 150° erhitzt wurde; im Laufe einiger Stunden setzte sich dann das Sublimat als eine dicke, schön krystallinische Schicht an das Kühlrohr an, und konnte nach dem Erkalten mit diesem herausgenommen werden. Das Sublimat bestand aus weissen Blättern, denen kleine gelbliche Oeltröpfchen aufsaßen; die Menge der letzteren schien zu wachsen, als die Luft nicht möglichst vollständig ausgepumpt worden war, auch machte sich dann beim Oeffnen des Apparates ein deutlicher indolartiger Geruch bemerklich. Zur völligen Reinigung wurde das Sublimat aus heissem ca. 50procent. Alkohol

umkrystallisirt, abgesaugt und mit ca. 30procent. Alkohol gewaschen, bis es rein weiss erschien. Jetzt bildete es prächtige Blättchen, die in heissem Wasser nur äusserst wenig, in Alkohol leicht löslich waren und bei 108° schmolzen; bei der Analyse derselben erhielt Hr. Dr. Siegfried folgende Zahlen (II):

1. 0,1582 Grm. Substanz lieferten 0,4895 Grm. $\text{CO}_2 = 84,38\%$ C, und 0,1086 Grm. $\text{H}_2\text{O} = 7,63\%$ H.

2. 0,2370 Grm. Substanz lieferten 18,3 Ccm. N bei 746 Mm. Druck und $16^{\circ} = 8,82\%$ N.

Die Werthe führen ebenso wie die oben mitgetheilten zu der Formel: $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$, für welche sich berechnen:

		Berechnet:	I.	II.
C_{12}	144	84,21	84,77	84,38
H_{13}	13	7,60	7,62	7,63
N	14	8,19	8,00	8,82
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	171	100,00	100,39	100,83

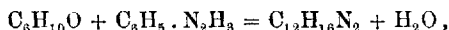
In Analyse II stimmen, wie man sieht, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt sehr gut mit den berechneten Werthen überein; die offenbar mit einem Fehler behaftete Stickstoffzahl habe ich nur angeführt um zu zeigen, dass die Substanz sauerstofffrei ist. Erwähnen will ich noch, dass die zur Analyse I dienende, nicht sublimirte Substanz in conc. Schwefelsäure gelöst mit etwas Salpetersäure versetzt eine schön dunkelgrüne Färbung annahm, welche beim Stehen allmählich in Gelb überging; die möglichst reine Substanz gab jedoch diese Reaction nur äusserst schwach, so dass sie vermuthlich nur einer Spur eines verunreinigenden Körpers zuzuschreiben ist.

Die Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$ hat, wie man sieht, dieselbe Zusammensetzung wie das Hydrocarbazol von Gräbe und Glaser, doch scheint sie mit diesem nur isomer zu sein, da dessen Schmelzpunkt bei 120° liegt. Gegen die Identität mit Hydrocarbazol spricht auch die Bildungsweise der Substanz, wenigstens wenn das Hydrocarbazol als ein Derivat des Diphenyls anzusehen ist.

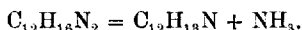
Wenn es nun auch nicht gelungen ist, die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, deren Vorhandensein in dem untersuchten Phenol

70 Drechsel: Ueber Elektrolyse des Phenols

vermuthet wurde, selbst in reinem Zustande abzuscheiden, so wird doch deren Anwesenheit durch die Bildung des Körpers $C_{12}H_{13}N$ bewiesen. Denn in Folge ihres unzweifelhaft ketonartigen Charakters reagirte die Verbindung $C_6H_{10}O$ mit Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung nach der Gleichung:



und das Hydrazid $C_{12}H_{16}N_2$ gab bei der Behandlung mit Säure einfach Ammoniak ab:

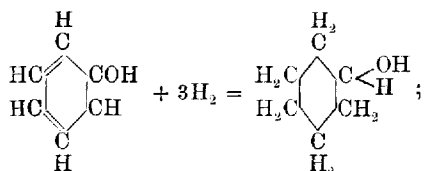


Auf diese Weise erklärt sich die Entstehung des Körpers $C_{12}H_{13}N$ sehr einfach und ungezwungen, denn die vorausgesetzten Reactionen sind auch in anderen ähnlichen Fällen nachgewiesen worden. Die Verbindung $C_6H_{10}O$ ist mit Mesityloxyd isomer; ich schlage für dieselbe den Namen *Hydrophenoketon* vor, und für die Verbindung $C_{12}H_{13}N$ den Namen *Hydrophenanilid*.

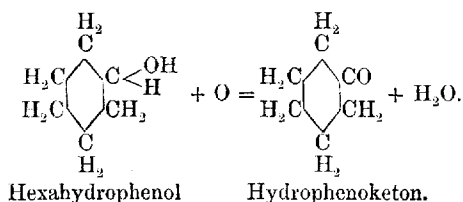
Die Bildung des Hydrophenoketons bei der Elektrolyse des Phenols mit Wechselströmen ermöglicht nun auch die Erklärung der Entstehung der fetten Säuren aus dem Phenol bei demselben Processe. Wie ich in der angeführten Abhandlung gezeigt habe, bilden dieselben eine Reihe mit abnehmendem Kohlenstoffgehalte, so dass ich schon damals vermuthete, sie möchten sämmtlich von Säuren mit C_6 (Capronsäure und Adipinsäure), welche unmittelbar aus dem Phenol hervorgingen, abstammen. Die Vermuthung fand eine kräftige Stütze in den Resultaten, welche mir später die Untersuchung der Elektrolyse der Capronsäure mit Wechselströmen¹⁾ gab, allein die Entstehung der Capronsäure selbst aus dem Phenol blieb noch unaufgeklärt, insofern als die Bildung eines Zwischenproduktes sehr wahrscheinlich, aber noch nicht nachgewiesen war. Jetzt ist diese Lücke ausgefüllt, denn das Hydrophenoketon ist ohne Zweifel dieses gesuchte Zwischenprodukt. Dasselbe entsteht aus dem Phenol auf ähnliche Weise, wie das Hexachlorbenzol

¹⁾ Dies. Journ. [2] 34, 135.

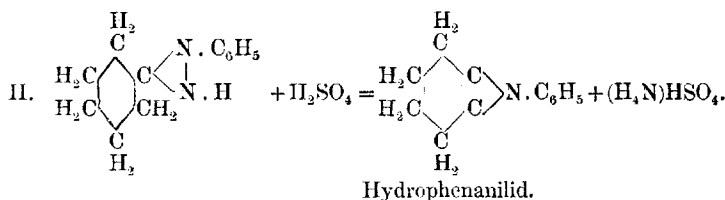
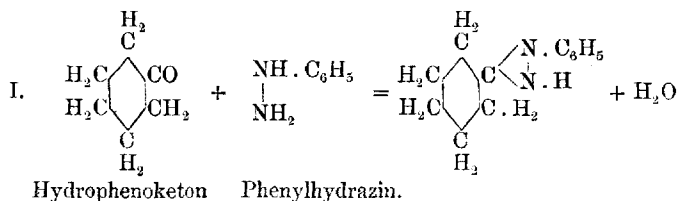
aus Benzol, indem durch Anlagerung von Wasserstoff alle doppelten Bindungen gelöst werden:



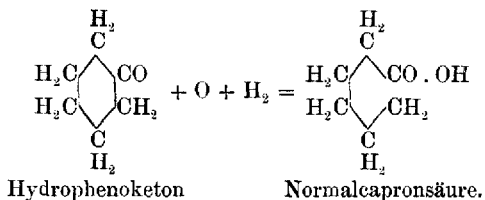
das Isocarbinol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ wird aber sogleich durch Oxydation in das Keton verwandelt:



Die Ueberführung dieses letzteren in Hydrophenanilid ergibt sich dann leicht aus folgenden Gleichungen:



Die Entstehung der Capronsäure aus dem Hydrophenoketon ist leicht verständlich, denn es bedarf zu diesem Zwecke nur einer Zuführung von $\text{O} + \text{H}_2$, wodurch der Ring gesprengt wird:



Zu den wenigen bekannten Beispielen von Umwandlung einer aromatischen Verbindung in eine fette haben die vorliegenden Untersuchungen ein neues hinzugefügt; in der Elektrolyse mit Wechselströmen haben wir ein Mittel gefunden, um das Phenol in Säuren der Ameisen- und der Oxalsäurereihe überzuführen. Wie ein Blick auf die oben entwickelten Formeln und Gleichungen lehrt, wird dieses Resultat durch Zusammenwirken von Oxydations- und Reductionsprocessen, resp. Anlagerung und Wegnahme von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen erreicht, und die lange Reihe von Produkten, welche bei dieser Art der Elektrolyse aus dem Phenol entstehen, lässt deutlich erkennen, dass in der geeigneten Verbindung von Oxydation und Reduction ein Weg gegeben ist, welcher, vom Phenol ausgehend, zu immer einfacheren, d. h. kohlenstoffärmeren Verbindungen führt und bei Kohlensäure und Wasser endet. Schon früher habe ich darauf hingewiesen¹⁾, dass die Verbrennung der Nahrungs- und Gewebsbestandtheile im Thierkörper jedenfalls auf demselben Wege erfolgt, denn einestheils sind intermediäre Stoffwechselprodukte bekannt, welche zu Nahrungstoffen in ähnlicher Beziehung stehen, wie die Glieder der in diesen Versuchen erhaltenen Reihen fetter Säuren unter einander (man vergleiche z. B. Dextrose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ und Glykuronsäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$ mit Capronsäure $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ und Adipinsäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$, oder Buttersäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ und Bernsteinsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$), und andernteils wird auf diese Weise die Verbrennung complicirter Moleküle zu Kohlensäure und Wasser so einfach und ruhig wie nur irgend möglich bewirkt. Wasserstoff und Kohlenstoff werden ein Atom nach dem andern herausgenommen, ohne dass ein plötzlicher totaler Zerfall

¹⁾ Dies. Journ. [2] 34, 150.

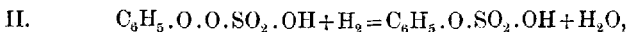
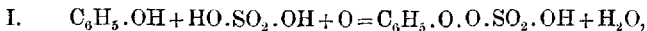
einträte; ein Molekül Buttersäure z. B. wird nicht durch gleichzeitige Aufnahme von 10 Atomen Sauerstoff plötzlich zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, sondern dasselbe geht nach einander in Oxybuttersäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Malonsäure, Glykolsäure, Oxalsäure und Kohlensäure unter stetiger Abspaltung von Wasser und Kohlensäure über.

Aus den Versuchen mit Phenol lässt sich ferner entnehmen, dass dasselbe im Organismus behufs vollständiger Verbrennung erst in Körper der fetten Reihe übergeführt werden muss: kann der sogenannte Benzolring nicht gesprengt werden, so tritt die aromatische Verbindung als solche, resp. mit einer anderen gepaart, im Harn aus — findet aber die Sprengung statt, so fallen die gebildeten Fettkörper der vollständigen Verbrennung anheim wie sonst. Merkwürdig erscheint in dieser Beziehung auch die bekannte Thatsache, dass in manchen Fällen der aromatische Paarling den mit ihm verbundenen Fettkörper vor weiterer Zerstörung schützen kann, wie z. B. die Benzoësäure das Glykokoll. Wenngleich nun der angegebene Weg zur Verbrennung theoretisch auf alle organischen Substanzen anwendbar erscheint, so deuten doch gewisse Thatsachen darauf hin, dass dies für den thierischen Organismus nicht ohne Weiteres gilt, dass vielmehr in diesem behufs der Verbrennung verschiedener Substanzen verschiedene Bedingungen erfüllt sein müssen. Das bekannteste Beispiel für die Richtigkeit dieser Behauptung bietet der Diabetes; der Organismus des Kranken vermag noch sehr wohl Eiweiss, Fett, organische Säuren, Benzol zu oxydiren, nicht aber, oder wenigstens nicht in genügendem Maasse Zucker. Nencki und Sieber¹⁾ suchen den Grund dieser Erscheinung in dem Umstande, dass der Zucker, um verbrannt werden zu können, im Organismus erst in Säuren übergeführt werden müsse und dass die Fähigkeit hierzu dem Diabetiker abgehe; allein abgesehen davon, dass dieser oft auch Säuren (β -Oxybuttersäure) nicht mehr zu verbrennen vermag, sagt auch diese Annahme nichts Anderes aus, als dass behufs vollständiger Verbrennung

¹⁾ Dies. Journ. [2] 26, 1.

verschiedener organischer Substanzen im Thierkörper verschiedene Bedingungen erfüllt sein müssen. Man kann deshalb aber auch nicht eine allgemeine Methode aufstellen, um das Oxydationsvermögen des Organismus überhaupt zu messen; Nencki und Sieber¹⁾ schlagen zu diesem Zwecke die Eingabe von Benzol und Bestimmung des im Harn ausgeschiedenen Phenols vor, allein ein derartiger Versuch kann über nichts weiter Aufschluss geben, als über die Fähigkeit des Organismus, *Benzol* zu oxydiren.

Schliesslich will ich noch auf zwei Punkte hinweisen, welche geeignet sind, die Aehnlichkeit der Prozesse in meinen Versuchen mit denen im Organismus noch deutlicher zu zeigen. Erstens hat sich bei allen Versuchen über Synthesen durch überlebende Organe (Schmiedeberg und Bunge; Kochs) als nothwendig herausgestellt, arterielles Blut zur Durchleitung zu benutzen, woraus man schliessen darf, dass ein Oxydationsprocess für das Zustandekommen der Synthese nothwendig ist; in voller Uebereinstimmung steht damit meine Synthese der Phenolätherschwefelsäure, denn auch für diese ist eine Oxydation mit nachfolgender Reduction erforderlich:



wobei die Vereinigung des Phenols mit der Schwefelsäure das Werk des Sauerstoffs ist. Zweitens wird im Organismus aus Phenol zwar Brenzcatechin und Hydrochinon durch Oxydation gebildet, nicht aber Resorcin, und dem entspricht vollständig das Resultat meiner Versuche: Brenzcatechin und Hydrochinon konnten in der elektrolysirten Phenollösung leicht nachgewiesen werden, Resorcin dagegen nicht, trotz besonders darauf gerichteter Bemühungen. Dass eine so weit gehende Aehnlichkeit zwischen dem Versuche und den Vorgängen im lebenden Organismus lediglich auf Zufall beruhe, ist nicht wahrscheinlich, wohl aber die Annahme, dass in der That ersterer das treue Abbild der letzteren darstellt.

Leipzig, im Mai 1888.

¹⁾ Pflüger's Archiv 31, 319.