

weiter verfolgt werden, da hierzu sehr viel Zeit gehört und augenblicklich wichtigere Arbeiten zu erledigen sind.

Der praktische Siedepunkt des Isoprens dürfte nach den vorliegenden Resultaten bei $33.75-34.0^\circ$ unter 762 mm Druck liegen, $D_4^{16.5} = 0.6867$, $n_d^{16.5} = 1.42617$. Letztere Zahlen stimmen ungefähr mit den früheren von Neresheimer¹⁾ bei 21° ermittelten Werten überein: $n_d^{21} = 1.42267$, $D_4^{21} = 0.6793$, Exalt. 1.12. Bei den Versuchen wurde ich durch Hrn. Dr. Ewald Fonrobert unterstützt, die Elementaranalysen führte mein Präparator Heyne aus.

282. Fr. Fichter und Robert Stocker:
Die elektrochemische Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe und Phenole²⁾.

(Eingegangen am 5. Juni 1914.)

E. Drechsel hat bei seinen Versuchen, die chemischen Reaktionen in der lebenden Zelle durch Wechselstromwirkung nachzuahmen³⁾, auch die Bildung der Phenyl-schwefelsäure aus Phenol in einer schwach sauren Sulfatlösung mit Hilfe von Wechselströmen an Platinelektroden durchführen wollen⁴⁾, und dabei außer der erwarteten Phenyl-schwefelsäure Hydrochinon, Brenzcatechin, *d*-Biphenol, Cyclohexanon, Bernsteinsäure, Oxalsäure und Ameisensäure sicher nachgewiesen und das Vorhandensein einiger weiterer Fettsäuren (Buttersäure, *n*-Valeriansäure, Malonsäure) wahrscheinlich gemacht. In dem Wunsche, die Unzulässigkeit der Annahme einer spezifischen Wirkung des Wechselstroms auch in diesem Falle darzutun, haben wir versucht, die Reaktion von Drechsel mit Gleichstrom nachzumachen. Es handelt sich bei den von ihm aus Phenol erhaltenen Stoffen um Oxydationsprodukte (Hydrochinon, Brenzcatechin, *p*-Biphenol, Oxalsäure, Ameisensäure), um Reduktionsprodukte (Cyclohexanon, Bernsteinsäure) und um Anhydridisierungsprodukte (Phenyl-schwefelsäure); demgemäß untersuchten wir das Verhalten des Phenols sowohl an der Anode als an

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Vergl. die vorläufige Mitteilung Z. El. Ch. 19, 781 [1913].

³⁾ Bez. seiner Versuche zur Darstellung von Harnstoff mit Wechselstrom und unserer Auffassung der Reaktion vergl. Fichter, Z. El. Ch. 16, 610 [1910]; 18, 647 [1912]; Fichter, Stutz und Grieshaber, Verb. Naturf. Ges. Basel 23, 222 [1912]; Oesterheld, Z. a. Ch. 86, 105 [1914].

⁴⁾ J. pr. [2] 29, 229 [1884]; 34, 135 [1886]; 38, 65 [1888].

der Kathode. Unsere Arbeit bekam aber eine anfänglich nicht vorhergesehene Ausdehnung durch die Erkenntnis, daß Benzol und Phenol bei der elektrochemischen Oxydation dieselben Endprodukte liefern, was uns zur Untersuchung einiger Homologen und Substitutionsprodukte des Benzols und Phenols veranlaßte. Die dabei gewonnenen Gesichtspunkte mögen nun im Zusammenhang mit der ursprünglichen Frage nach dem Verlauf der Drechselschen Reaktionen erörtert werden.

Benzol und seine Abkömmlinge werden durch elektrochemische Oxydation im Kern hydroxyliert; aus Benzol entsteht als erstes Produkt Phenol, das aber nicht als solches zu fassen ist, weil es selbst an der Anode viel leichter oxydiert wird als das Benzol, das zudem im wäßrigen Elektrolyten nicht gelöst, sondern nur fein suspendiert ist. Das Phenol seinerseits liefert bei der weiteren Oxydation neben einander Brenzcatechin und Hydrochinon; von diesen beiden ist das erste wieder kaum festzuhalten, weil es sich sehr leicht oxydiert und dann unter Aufspaltung des Benzolkerns zerfällt. Dabei entstehen einerseits gasförmige und andererseits in Wasser leicht, in Äther schwer lösliche Oxydationsprodukte vom Charakter mehrbasischer Oxy Säuren, deren Untersuchung noch aussteht. Das Hydrochinon geht in das gegen elektrochemische Oxydation relativ beständige Chinon über, das bei Trennung von Anoden- und Kathodenraum als hauptsächlichstes Endprodukt neben der durch Abbau daraus entstehenden Maleinsäure erhalten wird, während ohne Diaphragma die reduzierende Kathode immer wieder teilweise Hydrochinon zurückbildet.

Von den genannten Oxydationsprodukten des Benzols und Phenols ist Hydrochinon bei der Kontrolle der mangelhaften Angaben von A. Renard¹⁾ durch E. Gattermann und F. Friedrichs²⁾ Chinon durch Theodor Kempf³⁾ nachgewiesen worden; Richard Kempf⁴⁾ hat die weitere Oxydation des Chinons an einer Bleisuperoxydanode zu Maleinsäure, Traubensäure und Ameisensäure untersucht.

Brenzcatechin konnte E. Drechsel bei seiner Versuchsanordnung in wägbarer Menge erhalten, weil der stete Wechsel der Stromrichtung ein allzu hohes Ansteigen des Oxydationspotentials der Elektroden verhinderte. Auch wir haben es bei allen unseren Versuchen mit Gleichstrom qualitativ in geringer Menge nachgewiesen.

¹⁾ C. r. **91**, 175 [1880].

²⁾ B. **27**, 1942 [1894].

³⁾ D. R.-P. 117251 [1899]; Friedländer **6**, 109.

⁴⁾ J. pr. [2] **83**, 329 [1911].

Wir halten diese Erkenntnis für wichtig, denn einerseits erklärt sie, warum Benzol oder Phenol elektrochemisch auch nicht annähernd quantitativ zu Hydrochinon und Chinon oxydiert wird, und andererseits bringt sie die elektrochemische Oxydation in Parallele mit der Wirkung des Hydroperoxyds, das aus Benzol nach den Versuchen von C. F. Cross, E. J. Bevan und Th. Heiberg¹⁾ neben Phenol und Hydrochinon als Hauptprodukt Brenzcatechin, und aus Phenol nach Martinon²⁾ ebenfalls als Hauptprodukt Brenzcatechin neben Hydrochinon und Chinon erzeugt.

Entgegen der von R. Kempf³⁾ auf Grund seiner Versuche über die Oxydation des Benzols mit Silberperoxyd ausgesprochenen Ansicht, daß dem Bleidioxid an der Bleianode die Hauptrolle bei der elektrochemischen Oxydation zukomme, haben wir festgestellt, daß an Platinanoden und an Graphitanoden in wäßrig-schwefelsaurer Suspension aus Benzol dieselben Oxydationsprodukte gebildet werden. Allerdings sind die Ausbeuten an Hydrochinon und Chinon bei Verwendung von Bleidioxidanoden am höchsten, aber der qualitative Verlauf der Reaktion ist doch in allen Fällen derselbe, und die reichlichere Bildung von Hydrochinon-Chinon an Bleidioxid könnte gerade so gut auf einer katalytischen Beeinflussung des Verhältnisses Brenzcatechin : Hydrochinon, als auf einer Begünstigung der primären Oxydation des Benzols beruhen. Im Falle der Graphitanoden ist die Annahme der intermediären Bildung eines katalytisch wirkenden Superoxyds überhaupt unzulässig.

Auch die von K. Elbs⁴⁾ aufgestellte und in manchen Fällen zutreffende Hypothese, daß die elektrochemische Oxydation aromatischer Verbindungen auf der intermediären Bildung von Perschwefelsäure beruhe, können wir für die anodische Oxydation des Benzols nicht anerkennen.

Denn das Ergebnis der elektrolytischen Oxydation von Benzol in wäßriger Phosphorsäure und in wäßriger Perchlorsäure ist qualitativ genau dasselbe wie in wäßriger Schwefelsäure; und bei der Perchlorsäure ist doch, soviel man bis jetzt weiß, die intermediäre Bildung einer »Persäure« ausgeschlossen, bei Phosphorsäure wenigstens sehr unwahrscheinlich⁵⁾.

¹⁾ B. 33, 2015 [1900].

²⁾ Bl. [2] 43, 156 [1885]; B. 18 Ref., 379 [1885].

³⁾ B. 38, 3963 [1905]; 39, 3715 [1906].

⁴⁾ Vergl. A. Moser, Elektrolyt. Prozesse d. organ. Chemie, Halle 1910 S. 66.

⁵⁾ J. Schmidlin und P. Massini, B. 43, 1162 [1910].

Wir gelangen also zum Schluß, daß der anodische Sauerstoff eine spezifische Wirkung ausübt, die in der Hydroxylierung der Kernwasserstoffatome der aromatischen Verbindungen besteht, und welche in gleicher Weise auch das Hydroperoxyd aufweist. Der Vergleich zwischen den beiden Oxydationsmethoden drängt sich uns auf, weil wir bei verschiedenen Beispielen der elektrochemischen Oxydation organischer Verbindungen diesen Parallelismus beobachtet haben. Die Oxydation von Benzylsulfid zu Benzylsulfoxyd haben Fr. Fichter und Ph. Sjöstedt¹⁾ elektrochemisch, O. Hinsberg²⁾ mit Hydroperoxyd durchgeführt; in beiden Fällen bleibt die Reaktion beim Sulfoxyd stehen oder führt dann zur Spaltung der Molekel, während mit Permanganat das Sulfon gebildet wird. Die analogen Oxydationen von Phenylsulfid und Äthylsulfid zu den entsprechenden Sulfoxyden und Sulfonen sind mit Hydroperoxyd von O. Hinsberg³⁾ und von R. Pummerer⁴⁾, und elektrochemisch von Fichter und Sjöstedt (s. o.), von Fichter und Walter Wenk⁵⁾ und von Fichter und Fritz Braun⁶⁾ bearbeitet. Die eigentümliche Umwandlung von Äthylalkohol in Acetamidin-nitrat durch Oxydation in ammoniakalischer Lösung gelang Fr. Fichter und Fritz Grieshaber⁷⁾ sowohl elektrochemisch als mit Hydroperoxyd. Die Bildung von Formamidindisulfid-Salzen aus Thioharnstoff haben einerseits H. Storch⁸⁾ mit Hydroperoxyd, und andererseits Fichter und Walter Wenk, sowie Fichter und Fritz Braun elektrochemisch erzielt. Die gegen die üblichen chemischen Oxydationsmittel so widerstandsfähige Methan-disulfonsäure hat Th. Lichtenhahn (noch unveröffentlichte Versuche) sowohl anodisch als mit Hydroperoxyd zu Schwefelsäure und Kohlendioxyd oxydiert. In diesem Zusammenhang wäre auch zu erinnern an die Perschwefelsäure, die schon von M. Berthelot sowohl mit Hydroperoxyd als durch Elektrolyse erhalten und neuerdings von J. d'Ans und W. Friederich⁹⁾ mit Hilfe von Hydroperoxyd in vollkommen reinem Zustand dargestellt wurde, und an die Bildung von Äthan aus Acetaten, die von H. Kolbe an der Anode, von Schutzenberger¹⁰⁾ durch die Einwirkung von Bariumperoxyd auf Essigsäureanhydrid erzielt worden ist.

Der Vergleichspunkt zwischen Hydroperoxyd und anodischem Sauerstoff liegt — abgesehen von dem hohen Oxydationspotential — darin, daß bei beiden die reine Sauerstoffwirkung ohne katalytische

¹⁾ B. 43, 3422 [1910]. ²⁾ B. 41, 2836 [1908]. ³⁾ B. 43, 289 [1910].

⁴⁾ B. 43, 1407 [1910]. ⁵⁾ B. 45, 1373 [1912]. ⁶⁾ B. 47, 1526 [1914].

⁷⁾ Verh. d. Naturf. Ges. Basel 23, 253 [1912].

⁸⁾ M. 11, 452 [1890]. ⁹⁾ B. 43, 1880 [1910]. ¹⁰⁾ C. r. 61, 487 [1868].

Unterstützung durch niedere, aus dem Oxydationsmittel entstandene Oxyde zur Geltung kommen muß.

Das Verhalten von in verdünnter Schwefelsäure fein suspendiertem Toluol bei der elektrochemischen Oxydation an Bleidioxylanoden bestärkt uns in dieser Auffassung.

Während die meisten bisherigen Untersuchungen über die elektrochemische Oxydation der Homologen des Benzols¹⁾ in der Absicht angestellt wurden, die Seitenkette anzugreifen und Alkohole, Aldehyde oder Carbonsäuren darzustellen, fanden wir bei der Oxydation einer Suspension von Toluol in verdünnter Schwefelsäure neben untergeordneten Mengen von Benzaldehyd Toluchinon, Hydrochinon und Phenol, also drei Produkte, die durch Hydroxylierung im Kern entstanden sind. H. D. Law und F. W. Perkin erhielten bei einem analogen Versuch trotz der Verarbeitung von 4 kg Toluol ausschließlich Kohlendioxyd und Wasser und haben deshalb in der Folge stets eine Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Aceton als Elektrolyt angewandt; die Gegenwart des Acetons bringt aber eine schwer zu übersehende Veränderung der ursprünglichen einfachen Verhältnisse mit sich. Wir haben es deshalb weggelassen und nur mit Suspensionen in wäßriger Schwefelsäure gearbeitet, was allerdings die quantitativen Stromausbeuten infolge der schlechten Ausnützung der anodischen Oxydationskraft herabsetzt, dafür aber den qualitativen Reaktionsverlauf einwandfrei erkennen läßt.

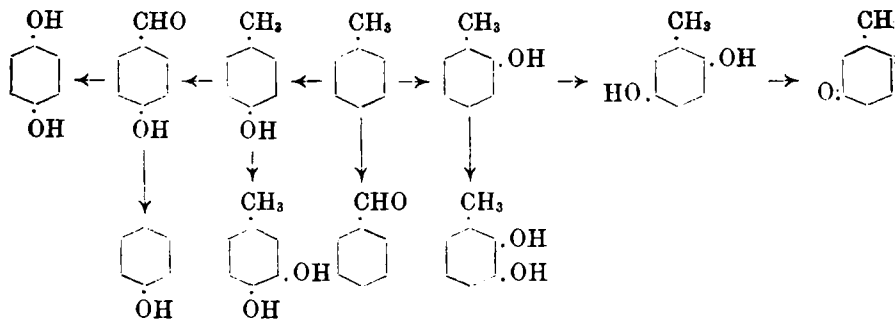
Im Sinne unserer obigen Ausführungen über die elektrochemische Oxydation des Benzols ist die Reaktion beim Toluol folgendermaßen aufzufassen. In erster Linie wird Toluol hydroxyliert; dabei entstehen *o*-Kresol und *p*-Kresol. Wenn das *o*-Kresol weiter hydroxyliert wird, so können sich nebeneinander Toluhydrochinon und Isohomobrenzcatechin (1-Methyl-phendiol-2.3) bilden; das erstere wird zum Toluchinon weiter oxydiert, das letztere oxydativ gespalten. Wenn dagegen das *p*-Kresol weiter hydroxyliert wird, so muß einerseits Homobrenzcatechin entstehen, das wieder durch die Oxydation zerfällt; andererseits greift, weil die *para*-Stelle durch Methyl besetzt ist, die Oxydation nun auf die Seitenkette über und bildet intermediär *p*-Oxy-benzaldehyd, der nach H. Dakin²⁾ durch Hydroperoxyd zu Hydrochinon³⁾ und Ameisensäure oxy-

¹⁾ Über Toluol haben gearbeitet Merzbacher und Smith, Am. Soc. 22, 723 [1900]; K. Puls, Ch. Z. 25, 263 [1901]; H. D. Law und F. M. Perkin, Trans. Faraday Soc. 1, 31 [1904]; Chem. N. 92, 66 [1905]; Soc. 91, 258 [1900]; über *p*-Nitrotoluol K. Elbs, Z. El. Ch. 2, 522 [1896].

²⁾ Am. 42, 477 [1909]; C. 1910, I, 634.

³⁾ Selbstverständlich findet man im Endprodukt Toluchinon und Benzohydrochinon, vergl. F. Kehrmann, B. 31, 979 [1898].

diert wird. Wir vermuten, daß auch die von uns regelmäßig gefundene kleine Menge von Phenol bei dieser Reaktion als Nebenprodukt entsteht. Die Zulässigkeit der ganzen Erklärung haben wir durch Versuche über die elektrolytische Oxydation von *o*-Kresol und *p*-Kresol gestützt. Das vollständige Oxydationsschema des Toluols bietet sich somit folgendermaßen dar:



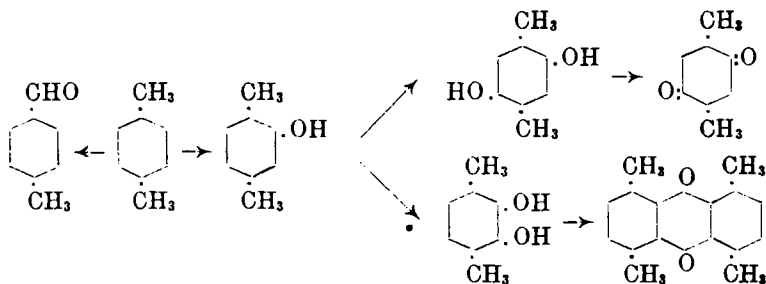
Die Tatsache, daß bei der anodischen Oxydation des Toluols der Sauerstoff die Kernwasserstoffatome vor der Seitenkette bevorzugt, ist das Seitenstück zu der von verschiedenen Forschern¹⁾ beobachteten Wirkung der elektrochemischen Halogenierung des Toluols, bei der das Chlor ausschließlich in den Kern tritt. Der kürzlich verstorbene L. Bruner hat zur Erklärung dieser Erscheinung die Hypothese aufgestellt, das atomare Halogen greife den Kern, das molekulare Halogen die Seitenkette an²⁾. Auf unseren Fall übertragen wäre die Hydroxylierung der Kernwasserstoffe also ein spezifischer Effekt des atomaren, an einer Anode oder aus Hydroperoxyd entwickelten Sauerstoffs, während die Oxydation der Seitenkette nur glatt gelingt mit chemischen Oxydationsmitteln (CrO_3 , HNO_3 , HMnO_4), deren Wirksamkeit nicht auf der Bildung atomaren Sauerstoffs beruht.

Was wir an Abkömmlingen des Benzols und Phenols bisher bei der elektrolytischen Oxydation haben beobachten können, spricht zugunsten der eben formulierten Hypothese.

¹⁾ J. B. Cohen, H. M. Dawson, P. F. Crosland, Soc. 87, 1034 [1905]; Hans Mühlhofer, Diss., Techn. Hochsch. München 1905; C. G. Schluederberg, Journ. Phys. Chem. 12, 574 [1909]; Fichter und Ch. Stehrin, Unveröffentlichte Versuche; vergl. dazu die Resultate der Bromierung L. Bruner und S. Czarnecki, Bull. Acad. Scienc. Cracovie 1909, 322; A. F. Holleman, J. J. Polak, F. H. van der Laan und P. C. J. Ewewes, R. 27, 435 [1908].

²⁾ L. Bruner und J. Dłuska, Bull. Acad. Scienc. Cracovie 1907, 691.

p-Xylol, in verdünnter Schwefelsäure suspendiert, gibt an einer Bleidioxyd-Anode, neben kleinen Mengen *p*-Toluylaldehyd¹⁾, *p*-Xylohydrochinon und einen Stoff vom Schmp. 160—161°, den wir auf Grund seiner indifferenten Natur und seines Molekulargewichts als tetramethylierten Abkömmling des Diphenylendioxyds von F. Ullmann und A. Stein²⁾ auffassen, entstanden durch Anhydroisierung aus dem *p*-Dimethyl-brenzcatechin, so daß das Oxydations-schema des *p*-Xylols sich folgendermaßen darstellen würde:



Der Körper vom Schmp. 160—161°, von dem wir einstweilen nur kleine Mengen unter Händen hatten, muß noch genauer untersucht werden; sicher handelt es sich nicht um ein Phenol.

Nitro-benzol wird anodisch außerordentlich schwer angegriffen und ein Erfolg der elektrochemischen Oxydation ist um so weniger zu erwarten, als in diesem Falle die Konservierung hydrochinonartiger Produkte durch Weglassen des Diaphragmas und durch Mithilfe der kathodischen Reduktionswirkung nicht zulässig ist; ein Nitro-chinon aber existiert nicht³⁾. In der Tat fanden wir als einziges Oxydationsprodukt Maleinsäure, die auch aus *o*-Nitro-phenol und *m*-Nitro-phenol anodisch entsteht, während *p*-Nitro-phenol völlig abgebaut wird.

Trichlor-phenol ist von E. Faust⁴⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure und von Weselsky⁵⁾ mit Hilfe von salpetriger Säure in 2,6-Dichlor-chinon verwandelt worden. Die gleiche Reaktion unter Bildung von 2,6-Dichlor-hydrochinon gelingt elektrochemisch, aber mit unbefriedigender Ausbeute.

¹⁾ Der unter den von H. D. Law und M. F. Perkin angewandten Bedingungen als einziges Produkt entsteht. Soc. 91, 258 [1907].

²⁾ B. 39, 622 [1906]; vergl. Farbenfabr. vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D. R.-P. 223367; Friedländer 10, 155.

³⁾ F. Kehrmann und M. Idzkowska, B. 32, 1065 [1899].

⁴⁾ A. 149, 153 [1869].

⁵⁾ B. 3, 646 [1870].

Thymol liefert bei anodischer Oxydation Thymohydrochinon und ein Gemisch von schwer krystallisierbaren Stoffen, aus dem wir Bithymol isolieren konnten.

Die Bildung des Bithymols durch oxydative Verknüpfung zweier Benzolkerne führt uns wieder zu den Arbeiten E. Drechsels zurück; sie entspricht dem bei der Wechselstrom-Elektrolyse des Phenols beobachteten *p*-Biphenol, das wir bei der Gleichstrom-Elektrolyse von Benzol oder Phenol noch nicht haben isolieren können.

Nach allen bisherigen Auseinandersetzungen ist die eine Gruppe der von E. Drechsel mit Wechselstrom erhaltenen Stoffe, nämlich das Hydrochinon, das Brenzcatechin, das *p*-Biphenol, die Oxalsäure und die Ameisensäure sicher als Resultat der elektrolytischen Oxydation des Phenols, entstanden in der anodischen Phase des Wechselstroms, erkannt.

Als Reduktionsprodukte¹ wurden am Anfang dieser Abhandlung Bernsteinsäure und Cyclohexanon bezeichnet; für die Bernsteinsäure ist dies so zu verstehen, daß durch weitere Oxydation aus dem Chinon sich schließlich Maleinsäure bilden müßte, daß Drechsel aber an ihrer Stelle Bernsteinsäure erhielt. Die elektrolytische Reduktion von Maleinsäure zu Bernsteinsäure ist schon oft durchgeführt worden: die erste Notiz darüber findet sich bereits bei A. Kekulé¹). Bei Drechsel verlief sie so glatt und vollständig, daß dieser sorgfältige Beobachter keine Spur des normalen Produktes Maleinsäure auffand, trotzdem doch die nur kurzen Reduktionsphasen des Wechselstroms keineswegs als ideales Hydrierungsmittel gelten können. Die Erklärung des Erfolges liegt aber in einem Umstande begründet, der namentlich für die Bildung des Cyclohexanons von der größten Bedeutung war. Drechsel arbeitete mit Platinelektroden; daß an solchen eine Hydrierung von Phenol nicht ohne weiteres möglich ist, läßt sich auf Grund aller Erfahrungen der elektrolytischen Reduktionstechnik voraussagen und auch durch den Versuch belegen. Das erste Reduktionsprodukt des Phenols muß übrigens Cyclohexanol sein, und aus ihm muß sekundär durch die Oxydationsphasen des Wechselstroms Cyclohexanon entstehen: das hat schon E. Drechsel richtig erkannt. Aber er konnte die Rolle des Platinmohrüberzugs, der sich auf seinen Elektroden bei andauernder Behandlung mit Wechselstrom allmählich herausbildete²), nicht durchschauen; sein Platinmohr war zudem gerade bei der Phenolelektrolyse durch organische Substanzen und durch Magnesiumsalze (aus dem als

¹) A. 181, 86 [1864].

²) J. pr. [2] 29, 229 [1884].

Elektrolyten dienenden Gemisch von Magnesiumsulfat und Magnesiumbicarbonat) verunreinigt. Wir wissen heute durch die Arbeiten von S. Fokin¹⁾, von C. F. Boehringer & Söhne²⁾, von R. Willstätter³⁾, von A. Skita⁴⁾ und andren, daß das fein verteilte Platin die Hydrierung speziell auch aromatischer Verbindungen in ganz gewaltigem Maße zu begünstigen vermag, und in der Tat gelingt die elektrolytische Reduktion von Phenol zu Cyclohexanol und diejenige von Maleinsäure zu Bernsteinsäure an einer sorgfältig platinieren Platinkathode mit überraschender Leichtigkeit. Man darf somit wohl sagen, daß offenbar Drechsel unbewußt im Jahre 1884 der Entdecker der elektrolytisch-katalytischen Reduktion an platinieren Platin-kathoden gewesen ist.

Die endlich nötige Überführung des Cyclohexanols in Cyclohexanon an einer Platinanode ist leicht zu vollziehen: arbeitet man mit Stromüberschuß, so bildet sich durch zu weit getriebene Oxydation Maleinsäure.

Wir kommen nun schließlich zu dem letzten von Drechsel erhaltenen Produkt, zur Phenyl-schwefelsäure, dem wichtigsten im Sinne seiner Anschauungen. Es ist ein schwacher Punkt in Drechsels Arbeit, daß es ihm nicht gelang, die Phenyl-schwefelsäure oder eines ihrer Salze wirklich zu isolieren, sondern daß er ihre Gegenwart nur durch die beim Kochen der angesäuerten Lösung eintretende Spaltung in Phenol und Schwefelsäure nachweisen konnte.

Wir haben den Versuch der Umwandlung von Phenol in Phenyl-schwefelsäure durch Elektrolyse einer neutralen, mit Phenol versetzten Sulfatlösung mit Gleichstrom wiederholt, das unveränderte Phenol durch Wasserdampf entfernt und das vorhandene Sulfation mit überschüssigem Bariumchlorid gefällt. Als nun das Filtrat kräftig mit Salzsäure angesäuert wurde, trat sofort eine erneute Fällung von Bariumsulfat ein infolge der Verseifung eines Schwefelsäureesters, genau wie es Drechsel beschreibt. Allein aus dieser Lösung ließ sich nicht eine Spur von Phenol mehr abtreiben, sie enthielt nur Hydrochinon. Die vermeintliche Phenyl-schwefelsäure Drechsels dürfte also in Wirklichkeit Hydrochinon-schwefelsäure, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, gewesen sein, deren Bildung durch Oxydation von Phenol in alkalischer Lösung mit Kaliumpersulfat auch in einem Patent der Chemischen Fabrik auf Aktien [vorm. E. Schering⁵⁾], beschrieben ist.

¹⁾ Z. El. Ch. 12, 749 [1906].

²⁾ D. R.-P. 187788.

³⁾ B. 41, 1475 [1908].

⁴⁾ Ch. Z. 37, 1238 [1913].

⁵⁾ D. R.-P. 81068; Friedländer 4, 126.

Experimenteller Teil¹⁾.

1. Elektrolytische Oxydation von Benzol.

a) In Schwefelsäure an Platin-Anoden.

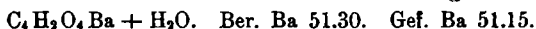
Ein Stutzen von 1 $\frac{1}{2}$ l Inhalt enthält 400 ccm 2-n. Schwefelsäure und 150 ccm Benzol, die mit Hilfe eines kräftigen Willischen Rührers (780 Touren per Minute) emulgiert werden, und eine Platinanode von 140 qcm Oberfläche; die Bleikathode steht in einer Zelle. Bei einer Anodenstromdichte von 0.01 A./qcm wurde eine Strommenge von 19.7 A.-Std. durchgesandt. Die Schwefelsäure färbt sich bald gelb und die Benzolschicht rötlich. Nach Beendigung des Versuchs wurde das Benzol abgehoben und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert: es hinterließ eine braune, zu Nadeln erstarrende Masse, die, auf einem Tonteller abgepreßt, 0.7 g Chinon lieferte, was auf Grund der Oxydationsgleichung:



einer Stromausbeute von 5.3% entspricht. Sie erhöhte sich bei einer Stromdichte von 0.03 A./qcm auf 7.39%.

Die wäßrige Schwefelsäure wurde mit Äther extrahiert; es hinterblieb nach dem Abdestillieren des letzteren ein brauner schmieriger Rückstand, der in Wasser gelöst und mit Bleiacetat gefällt wurde. Der erhaltene Niederschlag gab nach Entfernung des Bleis mit Schwefelwasserstoff die bekannte smaragdgrüne, mit Soda in violettrot umschlagende Farbenreaktion des Brenzcatechins, doch war dessen Menge viel zu gering, als daß die Isolierung in reiner Form gelungen wäre.

Die schwefelsaure Lösung enthielt außerdem Maleinsäure, die in Form des Bariumsalzes von der Schwefelsäure getrennt wurde.



b) In Schwefelsäure an Bleidioxid-Anoden.

Als Elektrolysiergefäß und gleichzeitig als Anode dient ein zylindrisches Bleigeäß von 20 cm Höhe und 9 cm innerem Durchmesser, das durch einen Deckel mit drei Rohrstützen gasdicht verschlossen werden kann; der Stiel des Rührers wird durch einen eisernen Glockenverschluß mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit eingeführt und das Verspritzen von Quecksilber durch Bestreichen der Eisenteile mit Natriumamalgam verhindert. Als Kathode dient ein nahe der Wand stehender, spiralig aufgewundener, durch einen Holzrahmen gut isolierter, langer Bleistab, der mit Hilfe eines Korks im zweiten Stutzen des Deckels festgehalten wird. Der dritte Rohrstützen erlaubt das Weiterleiten der entwickelten Gase oder die Kondensation verflüchtigter

¹⁾ Ausführlicher in der Dissertation des Hrn. Rob. Stocker, Basel 1914.

Kohlenwasserstoffe durch Aufsetzen eines Kühlers. Für möglichst feine Suspension wird gesorgt durch einen Wittschen Rührer mit einer Tourenzahl von 1200 pro Minute.

Ein Ansatz für die Oxydation bestand beispielsweise aus 200 g Benzol und 600 ccm 2-n. Schwefelsäure, die bei 0.01 A./qcm anodischer Stromdichte mit 28.6 A.-Std. behandelt, aus der Benzolschicht 3.65 Chinon und aus der wäßrigen Schicht 0.43 g Hydrochinon lieferten, was zusammen einer Stromausbeute von 21.3% entspricht: nach der obigen Gleichung könnte ein Farad = 26.8 A.-Std. $\frac{1}{6}$ Mol = 18 g Chinon liefern, wobei wir annehmen, daß an der Anode Chinon entsteht und daß das gefundene Hydrochinon durch sekundäre Reduktion an der Kathode sich bildet. Das Verhältnis von Chinon und Hydrochinon im Endstadium verändert sich entsprechend der Größe der Bleikathode und kann mit großer Kathode ganz zugunsten von Hydrochinon verschoben sein. Der große Ausfall der Gesamtausbeute gegenüber der Theorie erklärt sich einerseits durch die Zerstörung des Brenzcatechins, andererseits durch die bei allen derartigen Versuchen höchst unvollkommene Stromausnutzung, da immer unverbraucher Sauerstoff entweicht. Brenzcatechin ist qualitativ stets sicher nachzuweisen.

c) In Schwefelsäure an Graphit-Anoden.

Als Anoden dienen 9 in einem Kranz aufgestellte Graphitstäbe, als Kathode ein Bleiblech; ein Diaphragma wird nicht angewandt. Ein Ansatz von 200 g Benzol und 600 ccm 2-n. Schwefelsäure gibt in 36.5 A.-Std. mit einer Anodenstromdichte von 0.01 A./qcm 2.25 g Chinon und 0.4 g Hydrochinon oder 11.01% Stromausbeute.

d) In Phosphorsäure an Platin- und an Bleidioxid-Anoden.

Eine Suspension von Benzol in 4-n. Phosphorsäure gibt an Platinanoden bei Trennung von Anoden- und Kathodenraum entsprechend Versuch 1a in 22.3 A.-Std. 0.25 g Chinon (1.67% Stromausbeute) und an Bleidioxid-Anoden ohne Diaphragma entsprechend Versuch 1b in 27.5 A.-Std. 0.95 g Hydrochinon (5.05% Stromausbeute).

e) In Perchlorsäure an Platin-Anoden.

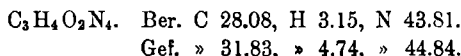
Benzol, in 10-prozentiger Perchlorsäure suspendiert, gibt bei Trennung von Kathoden- und Anodenraum in 26.5 A.-Std. 1 g Chinon (5.65% Stromausbeute), und beim Weglassen des Diaphragmas in 30.8 A.-Std. 1.65 g Hydrochinon (7.84% Stromausbeute).

f) In Salpetersäure an Platin-Anoden.

Eine Suspension von Benzol in 2-n. Salpetersäure gibt bei Anwendung eines Diaphragmas in 28.9 A.-Std. 0.98 g Chinon (4.96% Stromausbeute) und daneben reichlich (2.2 g) Oxalsäure¹⁾.

g) In Ammoniak an Platin-Anoden.

Da die Untersuchung der bei den Elektrolysen in schwefelsaurer Suspension entwickelten Gase einen reichlichen Gehalt an Kohlenoxyd ergeben hatte, versuchten wir, ob bei der Oxydation von Benzol in einer Mischung von konzentriertem Ammoniak mit soviel Ammoniumcarbonat, als nötig ist, um eine genügende Leitfähigkeit zu sichern, sich entsprechend der vor kurzem aufgestellten Hypothese²⁾ aus dem Kohlenoxyd über Formamid Harnstoff bilden würde. Die unter Anwendung einer Platin-Anode und einer als Kühler wirkenden Bleirohrkathode erhaltene Elektrolysier-Flüssigkeit hinterließ nach dem Verjagen von Ammoniak und von Ammoniumcarbonat ein schwarzes Pulver, das beim Auskochen mit Wasser eine in der Kälte ausfallende braune, pulvrige, mit wenigen Hydrochinon-Nadeln durchsetzte Substanz lieferte: die Ausbeute betrug etwa 0.5 g in 120 A.-Std. Nach Entfernung des Hydrochinons mit Äther blieb ein anscheinend amorpher Körper zurück, der in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist. Seine wäßrige Lösung gibt mit Mercurinitrat und Kupferacetat Fällungen und mit Silbernitrat einen gelatinösen weißen Niederschlag. Der Körper liefert beim Erhitzen ein Sublimat in Form von Nadeln und spaltet beim Kochen mit Alkalien Ammoniak ab. Alle diese Beobachtungen lassen auf Melanurensäure (Cyanursäure-monoamid) schließen, was auch durch die Elementaranalyse wahrscheinlich gemacht wird.



Die Melanurensäure ist bei dieser Reaktion an Stelle von Harnstoff entstanden.

2. Elektrolytische Oxydation von Phenol.

a) In Schwefelsäure an Bleidioxid-Anoden.

30 g Phenol, in 600 ccm 2-n. Schwefelsäure gelöst, werden im oben beschriebenen Bleigefäß mit 89.4 A.-Std. oxydiert und dabei langsam gerührt. Bald nach Beginn des Versuchs scheidet sich auf der Oberfläche eine braune Harzschicht ab, die im Verlauf der Oxydation wieder verschwindet (*p*-Biphenol?). Nach beendeter Elektrolyse wird mit Schwefeldioxyd reduziert, um das Chinon völlig in Hydrochinon zu verwandeln und um dadurch die Entfernung des noch unangegriffenen Phenols durch Destillation mit Dampf zu er-

¹⁾ Chinon wird durch Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert. R. Nietzki, A. 215, 138 [1887].

²⁾ Z. El. Ch. 18, 647 [1912]; Verh. Naturf. Ges. Basel 23, 222 [1912].

möglichen; die rückständige Lösung gibt, mit Äther extrahiert, im wesentlichen Hydrochinon, dem aber genug Brenzcatechin beigemischt ist, um eine nicht allzu spärliche Fällung mit Bleiacetat-lösung zu erzeugen. Das Hydrochinon wurde durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Petroläther gereinigt und zeigte dann den richtigen Schmp. 169°. Seine Ausbeute ist von der Stromdichte abhängig und zwar in einer komplizierten, erst noch aufzuklärenden Weise.

Stromdichte in A./qcm	0.02	0.01	0.005	0.0025	0.00125
Strommenge in A.-Stdh.	41	89.4	39.6	16.3	16.3
Hydrochinon in g	2.75	6.80	4.90	4.55	3.42
Stromausbeute in %	6.54	7.41	12.06	34.02	20.98

b) In Kaliumsulfat-Lösung.

10 g Phenol wurden in 600 ccm *n*-Kaliumsulfat-Lösung mit 14.5 A.-Stdh. bei einer Stromdichte von 0.005 A./qcm elektrolysiert und dabei zeitweilig mit Kaliumcarbonat-Lösung nachneutralisiert, wenn die Lösung infolge der Bildung organischer Säuren sauer wurde. Am Schluß wurde das Phenol sorgfältig mit Wasserdampf abgetrieben und das Sulfation mit Bariumchlorid-Lösung in der Siedehitze gefällt. Das Bariumchlorid enthaltende Filtrat gab nach dem Einengen beim kräftigen Ansäuern eine erneute Fällung von Bariumsulfat im Gewicht von 0.0201 g, entsprechend 0.059 g Hydrochinon, das ursprünglich als hydrochinon-schwefelsaures Barium vorhanden war; durch Destillation mit Wasserdampf ließ sich kein Phenol nachweisen, wohl aber enthielt die Lösung reichlich Hydrochinon, von dem mit Äther im ganzen 2 g extrahiert wurden. Nur ein kleiner Teil war demnach als saurer Schwefelsäureester vorhanden, weitaus die größte Menge aber in freiem Zustand, und die Hydrochinon-Ausbeute war bei diesem Versuch besser als bei dem Versuch mit gleicher Stromdichte in saurer Lösung.

3. Elektrolytische Reduktion von Phenol an platinieren Platin-Kathoden.

5 g Phenol in 350 ccm 2-*n*. Schwefelsäure werden an einer sorgfältig und andauernd nach der Vorschrift von Lummer und Kurlbaum¹⁾ platinieren Platin-Kathode von 140 qcm Oberfläche mit geringer (0.0036 A./qcm) Stromdichte reduziert, wobei der Anodenraum durch eine Tonzelle abgetrennt ist. Am Anfang tritt keine sichtbare Wasserstoffentwicklung auf, erst nach und nach stellen sich kleine Bläschen ein, deren Menge allmählich zunimmt. Die Reduktion wird so lange fortgesetzt, bis kein Phenol mehr weder durch den Geruch noch durch die Reaktion mit Bromwasser nachgewiesen werden kann; dann treibt man das Cyclohexanol mit Wasserdampf über und isoliert

¹⁾ Vergl. Erich Müller, Elektrochemisches Praktikum. Dresden und Leipzig, 1913. S. 14.

es aus dem Destillat mit Hilfe von Äther. Es wurden 3 g Cyclohexanol vom Sdp. 161° erhalten, das den charakteristischen brennenden Geruch zeigte und bei 17° zu feinen Nadeln erstarrte.

$C_6H_{12}O$. Ber. C 71.93, H 12.08.

Gef. » 71.97, » 12.40.

4. Elektrolytische Oxydation von Cyclohexanol.

3 g Cyclohexanol wurden in 250 ccm 0.5-n. Natriumcarbonat-Lösung gelöst und an einer Platindrahtnetz-Anode von 50 qcm Oberfläche mit einer Stromdichte von 0.01 A./qcm oxydiert; da eine kräftige Sauerstoffentwicklung sich von Anfang an einstellte, wurde das Dreifache der berechneten Strommenge angewandt. Das erhaltene, angenehm nach Pfefferminz riechende Cyclohexanon wurde mit Wasserdampf abdestilliert; sein Siedepunkt lag bei 155°, es gab ein in langen Nadeln krystallisierendes Phenylhydrazon und reagierte glatt mit Natriumbisulfit-Lösung. Die Ausbeute an Cyclohexanon betrug 2.5 g. Aus der alkalischen Lösung ließen sich nach dem Ansäuern noch 0.25 g Maleinsäure isolieren.

5. Elektrolytische Oxydation von Trichlor-phenol.

Eine Suspension von 20 g Trichlor-phenol in 400 ccm 2-n. Schwefelsäure, die auf 70° erwärmt war, wurde an einer Platindrahtnetz-Anode mit der Stromdichte 0.08 A./qcm und mit 38.4 A.-Stdn. oxydiert. Der Stromüberschuß wird zum größten Teil zu nutzloser Sauerstoffentwicklung verbraucht, weil das Trichlor-phenol wegen seiner Unlöslichkeit nur mangelhaft reagiert. Nach dem Abtreiben des unangegriffenen Trichlor-phenols konnten der Lösung mit Äther 1.62 g 2.6-Dichlor-hydrochinon vom Schmp. 163° entzogen werden.

$C_6H_3O_2Cl_2$. Ber. Cl 39.56. Gef. Cl 39.42.

6. Elektrolytische Oxydation von Toluol.

In dem großen Bleigefäß als Anode (vergl. 1b) wird eine Suspension von 150 ccm Toluol in 600 ccm 2-n. Schwefelsäure mit 0.01 A./qcm anodischer Stromdichte und mit einer Strommenge von 61.8 A.-Stdn. elektrolysiert. Im Verlauf des Versuchs tritt Chinongeruch auf; am Schluß wird die Toluolschicht abgehoben, die wäßrige Lösung noch mit frischem Toluol gründlich extrahiert und dann die gesamte Toluollösung nach Unterschichten mit reinem Wasser durch Einleiten von Schwefeldioxyd unter häufigem Schütteln reduziert. Dadurch geht das vorhandene Toluchinon als Toluhydrochinon in die wäßrige Schicht, der es dann mit Äther entzogen wird. Nach Entfernung färbender Verunreinigungen auf einem Tonteller hinter-

blieben 0.5 g beinahe reines Toluhydrochinon, das, aus Benzol umkrystallisiert, weiße Nadeln vom Schmp. 124° bildete.

$C_7H_8O_2$. Ber. C 67.74, H 6.45.

Gef. » 67.53, » 6.69.

Neben dem Toluchinon enthält die Toluolschicht noch etwas Phenol; um dieses zu isolieren, ist es besser, ohne vorherige Reduktion die Toluollösung bis auf einen kleinen Rest direkt abzu-destillieren, wobei das Toluchinon sich verflüchtigt, und den Rückstand mit Wasserdampf zu destillieren. Dabei geht das Phenol über, das aus dem wäßrigen Destillat durch Behandlung mit überschüssigem Bromwasser in der Wärme als Tribromphenol gefällt wird.

$C_6H_3OBr_3$. Ber. Br 72.51. Gef. Br 72.24.

Um den vorhandenen Benzaldehyd, der ebenfalls in der Toluolschicht steckt, nachzuweisen, wurde bei einem mit Platinanode unter Trennung von Anoden- und Kathoden-Raum durchgeführten Versuch die Toluolschicht mit Bisulfidlösung geschüttelt und dann das Bisulfid mit Kaliumcarbonat zersetzt und mit Wasserdampf destilliert. So gingen einige nach Benzaldehyd riechende Öltröpfchen über, die als Phenylhydrazon identifiziert wurden; die Ausbeute an letzterem betrug bloß 0.03 g in 47.8 A.-Std.

Schließlich wurde auch die mit Toluol ausgeschüttelte wäßrige Schwefelsäureschicht noch untersucht. Ihr konnte mit Äther Hydrochinon entzogen werden, von dem in 61.8 A.-Std. 0.3 g erhalten wurden.

7. Elektrolytische Oxydation der Kresole.

a) *o*-Kresol.

20 g *o*-Kresol, in 400 ccm 2-n. Schwefelsäure gelöst, wurden bei 0.015 A./qcm Stromdichte an einer Bleidioxid-Anode mit 37 A.-Std. oxydiert und nach Schluß des Versuchs das unveränderte *o*-Kresol (2.22 g) mit Wasserdampf entfernt; beim Extrahieren der rückständigen Lösung mit Äther erhielten wir 2.3 g Toluhydrochinon, entsprechend einer Stromausbeute von 5.4 %.

b) *p*-Kresol.

Unter ähnlichen Bedingungen, wie das *o*-Kresol, mit 45.3 A.-Std. oxydiert, gaben 20 g *p*-Kresol eine Lösung, der mit Benzol Phenol und dann mit Äther 1.13 g Hydrochinon entzogen werden konnten. Das Phenol wurde isoliert und identifiziert als Tribromphenol, von dem 2.4 g ausfielen, entsprechend 0.689 g Phenol.

$C_6H_3OBr_3$. Ber. Br 72.51. Gef. Br 72.28.

8. Elektrolytische Oxydation von *p*-Xylol.

200 g *p*-Xylol, in 550 ccm 2-*n*. Schwefelsäure suspendiert, wurden in dem unter 1b angeführten Bleigefäß bei einer anodischen Stromdichte von 0.01 A./qcm mit 116 A.-Std. oxydiert. In der Xylolschicht steckte dann eine kleine Menge *p*-Toluylaldehyd, der mit Hilfe von Natriumbisulfid-Lösung herausgeholt und durch sein Phenylhydrazon nachgewiesen wurde. Das Xylol hinterließ beim Abdestillieren im Vakuum einen Rückstand, der manchmal direkt krystallisierte, manchmal nur ein zähes Öl bildete und erst beim Auskochen mit Wasser lange, weiße, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 161° lieferte. Der Stoff hat indifferenten Charakter; er ist in Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich, aus Benzol und Petroläther krystallisierbar, und gibt weder mit Ferrichlorid noch mit konzentrierter Schwefelsäure deutliche charakteristische Färbungen. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung deuten auf $C_{16}H_{16}O_2$, und wir bezeichnen den Stoff vorläufig als *p*-Xylylen-dioxyd.

$C_{16}H_{16}O_2$.	Ber. C 79.96,	H 6.71,	Mol.-Gew. 240.13.
	Gef. » 79.81, 79.67,	» 8.07, 7.99,	» 242.2.

Die Formel $C_{16}H_{16}O_2$, die sich mit den Analysenwerten ebenfalls vereinigen ließe und die einem Bixylenol entspräche, scheint uns ausgeschlossen, weil wir auf keine Weise Phenolcharakter nachweisen konnten.

Außer dem noch fraglichen *p*-Xylylen-dioxyd fand sich ein drittes Oxydationsprodukt, nämlich *p*-Xylohydrochinon, von dem 0.1 g der wäßrigen Schwefelsäure mit Äther entzogen werden konnten.

Die Ausbeuten sind in diesem Fall besonders schlecht, weil das *p*-Xylol in wäßriger Schwefelsäure ganz unlöslich ist und deshalb ein großer Stromanteil zur nutzlosen Sauerstoffentwicklung vergeudet wird.

9. Elektrolytische Oxydation von Thymol.

100 g Thymol wurden in Tröpfchenform bei ca. 60° in 550 ccm 2-*n*. Schwefelsäure fein suspendiert und im Bleigefäß bei 0.01 A./qcm anodischer Stromdichte mit 68 A.-Std. oxydiert, wobei Chinongeruch auftrat. Nach der Elektrolyse wurde mit Schwefeldioxyd reduziert und das unangegriffene Thymol (20 g) mit Wasserdampf abdestilliert. Im Kolben fand sich ein Harzklumpen; die davon abfiltrierte Lösung gab beim Extrahieren mit Äther 6.32 g Thymohydrochinon vom Schmp. 139.5°, was einer Stromausbeute von 5.86 % entspricht. Das reichlich entstandene Harz ließ sich nach mehrfachem Umfällen mit Alkohol und angesäuertem Wasser scheiden in ein in Alkali lösliches

Produkt, das unreines Bithymol darstellt, und ein in Alkali unlösliches, bis jetzt noch nicht krystallisiert erhaltenes Produkt, das vielleicht dem alkaliumlöslichen Körper aus *p*-Xylol analog ist.

Basel, Anorgan. Abtlg. der Chem. Anstalt, Mai 1914.

288. Hans Fischer und K. Elsmayer: Experimentelle Studien über die Konstitution des Blut- und Gallen-Farbstoffs. III.

[Aus dem Physiologischen Institut der Universität München.]

(Eingegangen am 30. Mai 1914.)

In den ersten beiden Mitteilungen¹⁾ über diesen Gegenstand sind wir zu dem Resultat gekommen, daß im Blut- und Gallen-Farbstoff trisubstituierte Pyrrole durch Kohlenstoffatome in α -Stellung verbunden sind. Die auf synthetischem Wege erhaltenen Dipyrrolylmethan-Derivate zeigten ein dem Blut- und Gallen-Farbstoff durchaus analoges Verhalten, indem sie durch Eisessig-Jodwasserstoff in tri- und tetrasubstituierte Pyrrole gespalten und durch Natrium bzw. Kalium-methylat unter Methylierung aufgesprengt wurden.

Auf den leichten Übergang der Dipyrrolylmethan-Derivate in »uro-bilinähnliche« (Piloty, Stock und Dormann²⁾ gebrauchen für »Urobilin« den Namen »Hydrobilirubin«; letzteres zeigt übrigens spektroskopisch nicht einen, sondern zwei Streifen) Farbstoffe³⁾ haben wir wiederholt aufmerksam gemacht, und uns das genaue Studium ausdrücklich⁴⁾ vorbehalten. Inzwischen haben die eben genannten Forscher die Bearbeitung dieses Themas in die Hand genommen und unsere Untersuchungen in dieser Richtung vielleicht überflüssig gemacht.

War nun durch unsere Arbeiten der Beweis für das Vorkommen von Methingruppen in α -Stellung bei Blut- und Gallen-Farbstoff geliefert, so fragte es sich weiter, wie die vier⁵⁾ Pyrrolkerne der genannten Farbstoffe mit einander verknüpft sind. Während Küster⁶⁾ zuerst angenommen hat, daß im Hämin die vier Pyrrolkerne durch vier Methingruppen⁶⁾ mit einander verknüpft sind, stellten Will-

¹⁾ Fischer und Bartholomäus, H. 83, 50 [1913]; 87, 255 [1913].

²⁾ B. 47, 1127 [1914].

³⁾ H. 84, 267 [1913].

⁴⁾ Fischer und Hahn, B. 46, 2308 [1913]; Willstätter und Asahina, H. 87, 473 [1913].

⁵⁾ W. Küster, H. 82, 469 [1912].

⁶⁾ Fischer und Röse, B. 46, 2460 [1913].