

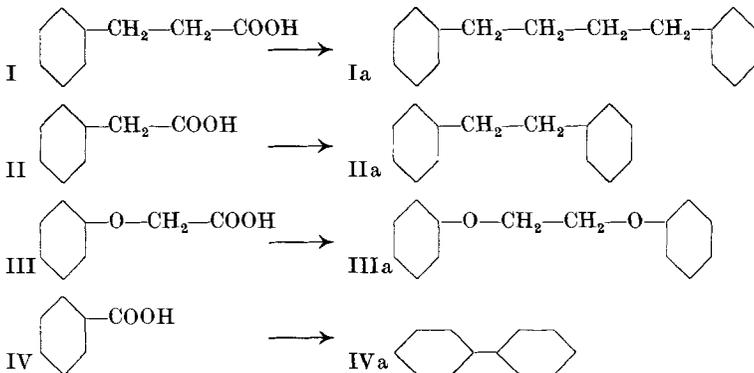
119. Die *Kolbe'sche* Elektrosynthese mit aromatischen Säuren:
 Benzoesäure, Phenyl-essigsäure, β -Phenyl-propionsäure,
 Phenoxy-essigsäure

von Fr. Fichter und H. Stenzi.

(26. V. 39.)

1. Einleitung.

Die allgemeine Annahme, dass aromatische Säuren zur *Kolbe'schen* Reaktion unfähig seien, wurde durchbrochen durch die Beobachtung¹⁾, dass die Indan- β -carbonsäure bei der Elektrolyse in Methanol, wenn auch mit schlechter Ausbeute, β, β' -Di-indanyl, also das typische Produkt der Elektrosynthese, liefert. Aus der ihr in der Struktur ähnlichen Hydrozimtsäure (β -Phenyl-propionsäure) hatten wir in früheren Versuchen²⁾ nur Oxydationsprodukte erhalten, aber keine Spur eines dimeren Kohlenwasserstoffs, allerdings unter wesentlich anderen Bedingungen³⁾. Aber auch bei erneut aufgenommenen Elektrolysen an Platinanoden in Methanol schienen die Versuche zunächst wegen augenblicklicher Bedeckung der Anode aussichtslos, bis sich zu unserer Überraschung zeigte, dass ein Zusatz von Pyridin die glatte Durchführung der Elektrolyse, und zwar im Sinne *Kolbe's*, erlaubt. Damit sind beträchtliche Möglichkeiten erschlossen, denn ausser Hydrozimtsäure (I) geben auch Phenyl-essigsäure (II) und Phenoxy-essigsäure (III) die zugehörigen dimeren Kohlenwasserstoffe in Ausbeuten von fast 50 % d. Th. Selbst aus Benzoesäure (IV) entsteht, wenn auch nur in geringer Menge, Diphenyl.



¹⁾ Fr. Fichter und H. Stenzl, Roczniki Chemii **18**, 510 (1938); Helv. **22**, 425 (1939); vgl. ältere Beobachtungen von C. Schall, Z. El. Ch. **21**, 69 (1915).

²⁾ Fr. Fichter und R. Senti, Festschr. A. Tschirch, 410 (1926); Fr. Fichter und E. Schlager, Helv. **10**, 406 (1927).

³⁾ d. h. bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure und an Bleidioxydanoden.

Gerade im Falle der Benzoesäure konnten indes theoretisch wichtige Nebenprodukte gefasst werden, so dass wir die Behandlung dieses Beispiels vorweg nehmen.

2. Elektrolyse der Benzoesäure.

Die Elektrolyse ist nur in reinem Pyridin durchführbar; wenn Methanol zugegen ist, bedeckt sich die Anode schnell mit einer schlecht definierten klebrigen unlöslichen Schicht¹⁾. Wegen der Unlöslichkeit der Alkalibenzoate in Pyridin musste die Leitfähigkeit durch Salzbildung mit Diäthylamin erreicht werden, doch trat erst bei 70⁰ befriedigender Stromdurchgang ein; regelmässige Ergebnisse wurden nur bei geringer Stromdichte und kleinen Ansätzen erhalten.

12 g Benzoesäure wurden in einem Gemisch aus 12 g Pyridin und 3,6 g Diäthylamin gelöst; die entstandene tiefgelbe Lösung wurde unter Aussenkühlung elektrolysiert (Platinanode 12 cm², Kupferspirale als Kathode, 0,7 Ampère, 65—70⁰, 2 Stunden). Die entstehenden Gase wurden durch einen trockenen Luftstrom erst durch ein Calciumchloridrohr, dann durch verdünnte Schwefelsäure und endlich über ein mit Palladium(II)-chloridlösung befeuchtetes, in einem Glasrohr befindliches Filtrierpapier gesaugt; seine schnelle Schwärzung zeigte Kohlenoxyd an.

10 solcher Ansätze wurden gemeinsam verarbeitet; durch Vermischen mit 20-proz. Salzsäure bis zur Bläuung von Kongopapier fiel ein aus dunklen amorphen und hellen kristallisierten Teilen bestehender Niederschlag aus, der deutlich nach Benzol²⁾ roch, während das Pyridin und das Diäthylamin in der salzsauren wässrigen Lösung A bleiben.

Der gewaschene und über Calciumchlorid getrocknete Niederschlag wurde mit Äther angeschlemmt, wodurch 20 g eines unlöslichen braunen Pulvers B abgetrennt werden konnten. Der ätherischen Lösung wurden mit Natronlauge 62 g sofort kristallinisch ausfallende Säuren C entzogen. Im Äther blieben 5 g Neutralkörper D, die mit 15 cm³ Methanol und 5 g Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbad unter allmählichem Abdestillieren des Lösungsmittels verseift wurden. Der Rückstand wurde mit Wasser und Äther aufgenommen; im wässrigen Anteil fand sich eine harzige Säure als Kaliumsalz, kein Phenol.

Das im Äther Gelöste wurde nach Abdestillieren des Lösungsmittels mit Wasserdampf übergetrieben; es gingen 0,1 g sofort kristallisierendes Diphenyl über, das, aus Alkohol kristallisiert, bei 70—70,5⁰³⁾ schmolz und mit einem Kontrollpräparat keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

4,010; 3,980 mg Subst. gaben 13,685; 13,570 mg CO₂ und 2,415; 2,380 mg H₂O

C ₁₂ H ₁₀	Ber. C 93,46	H 6,54%
	Gef. „ 93,08; 92,99	„ 6,74; 6,69%

Durch Bromierung unter Wasser entstand das in Alkohol sehr schwer lösliche 4, 4'-Dibrom-diphenyl, das bei 164⁰⁴⁾, wie die Mischprobe schmolz.

¹⁾ Vgl. *Fr. Fichter* und *R. E. Meyer*, *Helv.* **17**, 535 (1934).

²⁾ In einem besonderen Versuch mit 12 g Benzoesäure wurde aus diesem Niederschlag das Benzol durch einen warmen Luftstrom in warme Nitriersäure geblasen, wodurch 0,08 g 1,3-Dinitrobenzol vom Smp. 90⁰ gewonnen wurden.

³⁾ *R. Fittig*, *A.* **121**, 364 (1862).

⁴⁾ *R. Fittig*, *A.* **132**, 204 (1864).

Die abgetrennten Säuren C wurden in verdünntem Ammoniak gelöst und in der Hitze mit viel Bariumchloridlösung versetzt, wodurch ein flockiger Niederschlag ausfiel. Er wurde mit Wasser zur Entfernung des leichter löslichen Bariumbenzoats ausgekocht und das Ungelöste mit verdünnter Salzsäure und Äther geschüttelt; im Äther blieben 0,5 g einer festen Säure, die mit 2-n. Natronlauge sogleich in ein schwerlösliches Salz übergang. Daraus wurde durch Aufkochen mit Salzsäure die freie Säure gewonnen; sie krystallisiert aus Benzol in Nadeln vom Smp. 222°¹⁾ und erwies sich dadurch sowie durch das charakteristische schwerlösliche Natriumsalz als 4-Phenylbenzoesäure. Die nicht als Bariumsalz fällbare Säure war reine Benzoesäure.

Der erwähnte amorphe Niederschlag B wurde aus Pyridinlösung durch Methanol fraktioniert gefällt. Die Mittelfraktion war ein hellbraunes, beim Erwärmen sinterndes Pulver; beim Verreiben mit 0,4-n. methanolischem Kaliumhydroxyd geht es in Lösung, die auf Wasserzusatz klar bleibt, mit Ammoniumchlorid aber gefällt wird.

3,950; 5,045 mg Subst. gaben 10,620; 13,580 mg CO₂ und 1,705; 2,125 mg H₂O

(C ₅ H ₄ O) ₂	Ber. C 74,97	H 5,04%
	Gef. „ 73,32; 73,41	„ 4,83; 4,71%

Die im Beginn der Aufarbeitung anfallende Salzsäurelösung A wurde im Vakuum eingedampft, bis sich Pyridinchlorhydrat ausschied. Die durch starke Kalilauge abgeschiedenen und in Äther mit Ätzkali getrockneten Basen geben bei der Destillation nach Übergang des Pyridins ohne Zwischenfraktion 1 g eines zwischen 265 und 275° siedenden, wasserunlöslichen Öls. Es wurde in 30 cm³ heissem Alkohol mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt; durch Umkrystallisieren der ausfallenden Pikrate aus Alkohol konnte ein schwerlösliches, in derben Nadeln krystallisierendes Pikrat vom Smp. 195—196° abgetrennt werden, das sich als 4-Phenyl-pyridin-pikrat²⁾ erwies.

3,815; 4,475 mg Subst. gaben 7,440; 8,720 mg CO₂ und 1,135; 1,350 mg H₂O

C ₁₁ H ₉ N + C ₆ H ₃ O ₇ N ₃	Ber. C 53,11	H 3,15%
	Gef. „ 53,19; 53,14	„ 3,29; 3,37%

Die daraus mit Natronlauge abgeschiedene und mit Äther gesammelte Base erstarrte im Vakuum zu grossen Blättern vom Smp. 77°³⁾.

In der Mutterlauge dieses Pikrats fand sich ein viel leichter lösliches Pikrat, wohl dem 2-Phenyl-pyridin entsprechend, doch konnte kein reines Präparat gewonnen werden.

Die Elektrolyse der Benzoesäure gab also, ausser Kohlendioxyd, folgende Produkte: Benzol V, Diphenyl VI, 4-Phenylbenzoesäure VII, 4-Phenyl-pyridin VIII, Kohlenoxyd und einen amorphen Körper. Hiervon ist allerdings zunächst nur das Diphenyl als Produkt einer Kolbe'schen Synthese zu erwarten. Allein

¹⁾ W. Schlenk, A. **368**, 304 (1909).

²⁾ A. Hantzsch, B. **17**, 1518 (1884).

³⁾ R. Möhlau, R. Berger, B. **26**, 2003 (1893).

4-Phenyl-benzoesäure hat *Gelissen*¹⁾ als eines der Zersetzungsprodukte des Di-benzoyl-peroxyds nachgewiesen und die Bildung des Phenyl-pyridins hat ihr unmittelbares Vorbild in der Einwirkung des 4,4'-Di-chlorbenzoylperoxyds auf Benzol, die nach *Gelissen*¹⁾ zu 4-Chlor-diphenyl führt, ferner in der analogen Bildung von 4-Nitrodiphenyl²⁾³⁾ usw.⁴⁾. Da zudem weiter unten im 3. Abschnitt gezeigt wird, dass bei der Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd in einer Pyridin-Benzoesäurelösung genau die gleichen Produkte wie bei der Elektrolyse und nur diese entstehen, so wird unsere schon oft vorgetragene Annahme, die *Kolbe*'sche Elektrosynthese laufe über Di-acidyl-peroxyde, aufs beste gestützt. Der geringen Ausbeute an Diphenyl bei der Elektrolyse entspricht übrigens die im Vergleich zu sonstigen Versuchsanordnungen der thermischen Zersetzung überraschend geringe Ausbeute an diesem Produkt beim Zerfall des Di-benzoyl-peroxyds in Pyridin.

Die Entstehung der Phenyl-benzoesäure und des Phenyl-pyridins könnte zu einer Deutung der Reaktionen im Sinne der Radikalbildung verlocken. Wir halten jedoch, übereinstimmend mit *H. Wieland*²⁾ eine solche Annahme für unnötig. Im Gegenteil: die Bildung des Phenyl-pyridins übertrifft bei der Elektrolyse wie bei der Peroxydzersetzung weit die Diphenylbildung, die doch bei Annahme von Phenylradikalen begünstigt sein sollte. Ob dabei nach *H. Wieland*⁵⁾ ein aus Di-benzoyl-peroxyd und Pyridin entstehender Komplex im Sinne eines R-H-Schemas zerfällt oder ob nach *J. Boeseken*'s etwas komplizierter Vorstellung⁶⁾ aus den gleichen Stoffen erst zwei neue, dann zerfallende Peroxyde hervorgehen, dürfte kaum endgültig zu entscheiden sein.

Der amorphe Körper ist in diesem Zusammenhang nicht ohne Interesse; die Analyse der allerdings kaum einheitlichen Verbindung liesse sich derart deuten, dass unter Sauerstoffaufnahme Decarboxylierung und Kernverknüpfung stattgefunden haben. Dafür fehlt aber die Quelle für den anodischen Sauerstoff, das Wasser. Man kann sogar, wenn man das Pyridin durch Chinolin ersetzt, bei 170°, also bei sicherem Ausschluss von Wasser elektrolysieren, ohne das Ergebnis — Diphenyl, Phenyl-benzoesäure, eine hochsiedende Base und das amorphe Produkt⁷⁾ — zu ändern.

3. Zersetzung des Di-benzoyl-peroxyds bei Gegenwart von Pyridin und Benzoesäure.

In eine auf dem Wasserbad erhitzte Lösung von 25 g trockener Benzoesäure in 25 g trockenem Pyridin wurden langsam 25 g trockenes Di-benzoyl-peroxyd eingetragen und dann noch 1 Stunde weiter erhitzt. Die abgehenden Gase passierten einen Rückflusskühler, ein

¹⁾ B. **58**, 285 (1925).

²⁾ *H. Wieland* und *G. Rasuwajew*, A. **480**, 157 (1930).

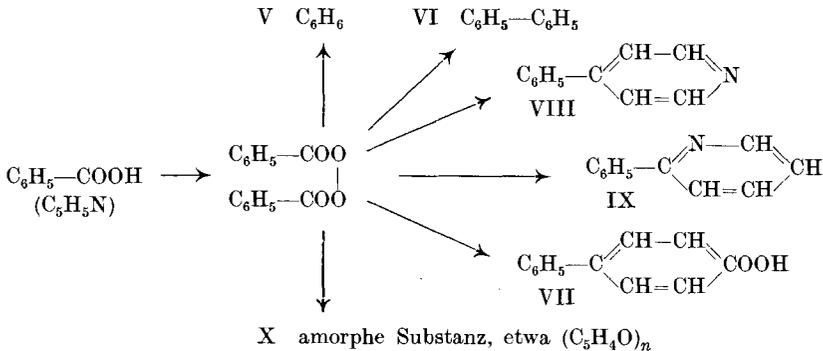
³⁾ *H. Wieland*, *S. Schapiro* und *H. Metzger*, A. **513**, 93 (1934).

⁴⁾ *J. Boeseken* und *P. H. Hermans*, A. **519**, 133 (1935).

⁵⁾ loc. cit. ⁶⁾ loc. cit.

⁷⁾ Vielleicht geht der amorphe Stoff, der übrigens ganz analog, nur alkaliunlöslich, auch bei anderen aromatischen Säuren entsteht, aus einem noch unbekanntem, unter Kohlenoxydabspaltung verlaufenden Zerfall des Peroxyds hervor. Der qualitative Nachweis von Kohlenoxyd sowohl bei der Elektrolyse der Benzoesäure wie bei der thermischen Zersetzung des Di-benzoyl-peroxyds in Pyridin spricht für diese Vermutung, die mit allem Vorbehalt erwähnt sei.

Rohr mit Calciumchlorid, ein mit Palladium(II)-chloridlösung befeuchtetes Filtrierpapier (in einem Glasrohr) und schliesslich Nitriersäure. Nach Beendigung der Reaktion wurde in der Kälte mit 20-proz. Salzsäure bis zur Bläuung von Kongopapier versetzt und nach erneutem Erwärmen die erst jetzt freigewordene Hauptmenge des gebildeten Benzols durch einen Luftstrom in Nitriersäure geblasen. Aus dieser konnten 0,3 g 1,3-Dinitrobenzol (Smp. 90°) isoliert werden. Die weitere Aufarbeitung nach dem bei der Elektrolyse geschilderten Arbeitsgang lieferte 45 g Säure (daraus 0,1 g 4-Phenyl-benzoessäure), 0,2 g Diphenyl, 1,2 g amorphe Substanz und 2,4 g Phenyl-pyridine; durch Fraktionierung der Pikrate konnte 4-Phenyl-pyridin-pikrat (Smp. 195°, unverändert im Gemisch mit dem elektrolytisch gewonnenen Präparat) und 2-Phenyl-pyridin-pikrat (Smp. 174–175°¹⁾, vgl. Formel IX) isoliert werden. Schematisch lassen sich die Produkte der Elektrolyse der Benzoessäure (bei Gegenwart von Di-äthylaminbenzoat) in Pyridinlösung und des Zerfalls des Di-benzoyl-peroxyds in Pyridinlösung folgendermassen zusammenfassen:



4. Elektrolyse der Hydrozimtsäure.

Die in reiner Methanollösung undurchführbare (s. o.) Elektrolyse der Hydrozimtsäure verläuft ungestört bei einem Zusatz von 20–30% Pyridin:

22,5 g Säure werden in einem Gemisch von 50 cm³ Methanol, 30 cm³ 0,1-n. methanolischem Kaliumhydroxyd und 30 cm³ wasserfreiem Pyridin gelöst und unter Kühlung durch ein gleichzeitig als Kathode dienendes wasserdurchflössenes Kupferrohr elektrolysiert (Platinanode, als Rührer wirkend, 1,6 cm² Oberfläche; 30°, 0,7 Amp., 5½ Stunden). Nach Beendigung spült man den auf der Kathode sitzenden braunen sandartigen Körper mit Methanol zum Elektrolyten und destilliert auf dem Wasserbad ab. Zum Rückstand gibt man 20-proz. Salzsäure bis zur Bläuung von Kongopapier, wodurch das Pyridin gebunden, die Säuren aber freigemacht werden, und verrührt mit viel Äther. Dabei trennt sich ein brauner amorpher Niederschlag (1,5 g) ab. Die ätherische Lösung wird abgehoben und die wässrige Schicht noch einmal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherlösungen behandelt man ein zweites Mal mit Salzsäure zur Entfernung der letzten

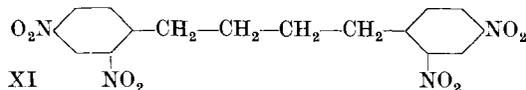
¹⁾ K. Ziegler und H. Zeiser, B. **63**, 1847 (1930).

Reste von Pyridin und entzieht ihnen dann mit verdünnter Natronlauge die unveränderte Hydrozimsäure (7,5 g). Dann wird der Äther verdampft und der aus Neutralkörpern bestehende Rückstand mit 40 cm³ 20-proz. methanolischem Kaliumhydroxyd eine halbe Stunde gekocht und verseift. Nach Verdampfen des Methanols wird mit Wasser und Äther aufgenommen; aus der wässrigen Schicht lassen sich noch 0,6 g Hydrozimsäure gewinnen neben geringen Mengen eines Phenols, dessen Natriumsalz aus Natronlauge als Öl ausfällt.

Die mit Natriumsulfat getrocknete und verdampfte Ätherlösung wird mit wenig eiskaltem Methanol verdünnt. Es krystallisieren sofort 4 g α, δ -Diphenyl-butan Ia (37 % d. Th.). Aus Methanol kommt es in langen Spiessen vom Smp. 52—53^o 1) heraus.

4,385; 4,945 mg Subst. gaben 14,710; 16,620 mg CO₂ und 3,290; 3,745 mg H₂O
 $C_{16}H_{18}$ Ber. C 91,37 H 8,61%
 Gef. „ 91,49; 91,66 „ 8,39; 8,47%

Trägt man 2 g fein gepulvertes α, δ -Diphenyl-butan unter kräftiger Kühlung in 20 cm³ Salpetersäure ($d = 1,52$) ein, so entsteht eine erst rote, dann gelbe Lösung. Man lässt 2 Stunden bis Zimmertemperatur stehen und giesst in Wasser; es fallen 3,6 g (ber. 3,7 g) eines gelben sandigen Niederschlags, der erst mit Alkohol ausgekocht, dann aus Eisessig, Methyl-äthyl-keton und schliesslich aus Pyridin krystallisiert wird. Es ist ein Tetranitrokörper entstanden, vermutlich das bisher unbekannte α, δ -Bis-[2,4-dinitro-phenyl-]butan (XI). Hellgelbe Nadeln, kaum löslich in Alkohol und Äther, am leichtesten in heissem Pyridin; Smp. 204—205^o.



4,295; 4,585 mg Subst. gaben 7,715; 8,255 mg CO₂ und 1,555 mg; 1,640 mg H₂O
 4,450; 3,825 mg Subst. gaben 0,5929; 0,5096 cm³ N₂ (25^o, 722 mm)
 $C_{16}H_{14}O_8N_4$ Ber. C 49,21 H 3,62 N 14,36%
 Gef. „ 48,99; 49,10 „ 4,04; 4,00 „ 14,53; 14,50%

Die methanolische Mutterlauge des α, δ -Diphenyl-butans wurde fraktioniert destilliert. Zwischen 120—150^o gingen bei Atmosphärendruck 1,2 g eines gegen Permanganat ungesättigten Öls über; es wurde in Eisessig unter Kühlung bromiert; das beim Verdünnen mit Wasser ausfallende Öl erstarrte beim Anreiben mit Alkohol zum Teil zu Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 74^o schmolzen und aus Styrol-dibromid²⁾ bestanden. Es lag also in dieser Fraktion offenbar Styrol, vielleicht im Gemisch mit Äthylbenzol vor; das letztere blieb bei der Bromierung flüssig.

Die nun folgende Fraktion 150—220^o (1 g), ein wohlriechendes Öl, liess sich nicht in einheitliche Stoffe aufteilen. Die schwache Wasserstoffentwicklung mit granuliertem Natrium zeigte, dass der erwartete β -Phenyläthyl-alkohol nur in geringer Menge vorliegen konnte. Die weitere Fraktionierung des Rückstandes im Vakuum gab noch 0,5 g α, δ -Diphenyl-butan (Sdp._{30 mm} 193^o) und einige Tropfen eines bei ca. 195—197^o unter 20 mm Druck übergelenden Öls, vermutlich Di- β -phenyläthyl-äther³⁾. Eine erhebliche Menge Harz war undestillierbar. Die zu Beginn der Aufarbeitung anfallende

1) M. Freund, B. 23, 2858 (1890).

2) W. v. Miller, B. 11, 1450 (1878).

3) J. Zeltner und B. Tarassoff, B. 43, 943 (1910).

Salzsäurelösung wurde auf die darin enthaltenen Basen ausgearbeitet; es fand sich nur Pyridin und eine sehr geringe Menge eines nichtdestillierbaren, basischen Teers, aber keine Spur Phenyläthyl-pyridin.

Die wiedergewonnene Säure wurde im Vakuum destilliert; der harzige Destillationsrückstand (ca. 1 g) liess beim Lösen in wässrigem Ammoniak eine geringe Menge eines in feinen Blättchen von Seidenglanz krystallisierenden Ammoniumsalzes fallen; daraus wurde eine in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Säure gewonnen, die bei ca. 110° schmolz; doch genügt ihre Menge nicht, um sie als die vermutete 4-[(2'-Phenyl)-äthyl]-phenylpropionsäure sicher zu stellen.

Die oben erwähnte braune amorphe Substanz wurde aus Chloroform mit Äther fraktioniert gefällt; die Mittelfraktion war ein bräunlich graues, nur in Chloroform und Pyridin lösliches Pulver.

4,051; 3,553 mg Subst. gaben 11,470; 10,090 mg CO₂ und 2,520; 2,195 mg H₂O

(C ₇ H ₈ O) _x	Ber. C 77,73	H 7,46%
	Gef. „ 77,22; 77,45	H 6,96; 6,91%

5. Elektrolyse der Phenyl-essigsäure.

34 g Phenyl-essigsäure II, gelöst in 51 cm³ n. methanolischem Kaliumhydroxyd und 51 cm³ reinem Pyridin, wurden wie die Hydrozimsäure elektrolysiert (0,7 Amp., 9 1/2 Stunden, 20°); die Abtrennung des amorphen Körpers (2,9 g) und die Rückgewinnung der Säure (8 g) erfolgte analog.

Das neutrale Öl (13 g) wurde durch Kochen mit 10 cm³ Methanol und 2 g Kaliumhydroxyd verseift; nach Abdestillieren des Methanols wurde durch Schütteln mit Wasser und Äther das Unverseifte abgetrennt (aus der wässrigen Schicht wurde noch etwas Phenylessigsäure gewonnen).

Das Unverseifte ergab bei der Destillation zwischen 190—210° 1 g eines Öls, das sich nach *J. Meisenheimer*¹⁾ in 4-Nitrobenzoesäure-benzylester (Smp. 85°, unverändert im Gemisch mit einem Kontrollpräparat) verwandeln liess und somit Benzylalkohol war; er ist nach *Hofer* und *Moest* entstanden.

Die weitere Destillation erfolgt im Vakuum und ergab bei 155° unter 20 mm Druck 8 g (= 50% d. Th.) Dibenzyl IIa, das sofort erstarrte und aus Methanol in langen Spiesen vom Smp. 52° krystallisierte²⁾.

4,655; 4,410 mg Subst. gaben 15,760; 14,900 mg CO₂ und 3,130; 2,990 mg H₂O

C ₁₄ H ₁₄	Ber. C 92,25	H 7,75%
	Gef. „ 92,34; 92,15	„ 7,52; 7,58%

Im Destillationsrückstand fand sich ausser etwas Harz noch eine sehr geringe Menge eines hochsiedenden Öls, anscheinend Di-benzyl-äther, der wohl bei der Aufarbeitung entstanden war.

Das wiedergewonnene Pyridin enthält nur Spuren einer hochsiedenden Base, die wiedergewonnene Phenyl-essigsäure erwies sich durch Destillation als völlig einheitlich.

Der amorphe Körper wurde aus Chloroform durch Äther fraktioniert gefällt. Die Mittelfraktion war ein graues, beim Erhitzen verkohlendes Pulver, nur in Chloroform und Pyridin löslich.

3,642; 4,198 mg Subst. gaben 10,180; 11,715 mg CO₂ und 2,005; 2,330 mg H₂O

(C ₆ H ₆ O) _x	Ber. C 76,56	H 6,43%
	Gef. „ 76,23; 76,11	„ 6,16; 6,21%

¹⁾ A. **442**, 194 (1935).

²⁾ *S. Cannizzaro*, A. **121**, 251 (1862).

Wir haben im Falle der Phenyl-essigsäure geprüft, ob die Wirkung des Pyridins auf den Gang der Elektrolyse katalytisch oder spezifisch ist. Beides ist zu verneinen. Bei Verminderung des Pyridinzusatzes tritt die störende Bedeckung der Anode auf; andererseits kann, wenn auch mit beschränktem Erfolg, Pyridin durch Toluol ersetzt werden, ohne dass die Bildung von Dibenzyl unterdrückt wird. Der günstige Einfluss des Pyridins besteht also darin, dass der amorphe Körper nicht als dichte Haut die Anode bedeckt, sondern als lockeres Pulver teils in der Flüssigkeit, teils auf der Kathode ausfällt. Treibt man die Elektrolyse bis zum Eintritt alkalischer Reaktion, wird trotz des Pyridinzusatzes die Anode bedeckt und der Strom unterbrochen.

Der Pyridinzusatz erfüllt demnach zwei Aufgaben; er verhindert das Anhaften amorpher Produkte an der Anode, und er verringert die Gefahr der Oxydation.

6. Elektrolyse der Phenoxy-essigsäure.

33 g Phenoxy-essigsäure III wurden in 50 cm³ n. methanolischem Kaliumhydroxyd und 50 cm³ Pyridin gelöst, wobei sich etwas Kaliumsalz abschied. Die Elektrolyse (0,7 Ampère, fallend auf 0,4 Ampère, 11 Stunden, 25°) wurde analog wie bei Hydrozimtsäure vorgenommen.

Die Aufarbeitung lieferte neben 8 g unveränderter Säure, 0,9 g Phenol und ca. 4 g amorphem Produkt 9 g eines sofort krystallisierenden Neutralanteils, aus dem durch Waschen mit Alkohol 8 g (= 45% d. Th.) Äthenglykol-diphenyläther IIIa gewonnen wurden; er schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 98°¹⁾.

4,345; 4,440 mg Subst. gaben	12,470; 12,725 mg CO ₂	und 2,575; 2,580 mg H ₂ O
	C ₁₄ H ₁₄ O ₂	Ber. C 78,46 H 6,59%
	Gef. „ 78,27; 78,17	„ 6,63; 6,50%

Aus der alkoholischen Mutterlauge konnte noch ca. 1 g eines Öls vom Geruch und Siedepunkt des Anisols gewonnen werden.

7. Zusammenfassung.

- a) Durch Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel gelingt es, die *Kolbe'sche* Elektrosynthese mit verschiedenen aromatischen Säuren durchzuführen. Die in vielen Fällen bei der Elektrolyse wässriger oder methylalkoholischer Lösungen an der Anode auftretenden unlöslichen Überzüge sind in Pyridin löslich.
- b) Die Schwierigkeit der Durchführung der *Kolbe'schen* Synthese mit aromatischen Säuren beruht auf der Empfindlichkeit des Benzolkerns für anodischen Sauerstoff. Die Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel verhindert die Entwicklung von Sauerstoff an der Anode, auch wenn nicht nur Pyridin, sondern Methylalkohol mit Pyridin verwendet wird.

¹⁾ *Burr*, Z. 1869, 165.

- c) Die neue Elektrolysenmethode ist bisher mit Erfolg angewandt worden bei der Hydrozimtsäure, bei der Phenyl-essigsäure, bei der Phenoxy-essigsäure, und mit geringerer Ausbeute auch bei der Benzoesäure.
- d) Bei der letzteren entstanden neben dem Diphenyl als charakteristische Nebenprodukte das 4-Phenyl-pyridin und die 4-Phenylbenzoesäure. Diese beiden Stoffe erhält man auch bei der thermischen Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd in Pyridin. Man muss daraus den Schluss ziehen, dass bei der Elektrolyse Di-benzoyl-peroxyd als Zwischenprodukt an der Anode auftritt, ein Schluss, der durch eine Reihe von Beobachtungen an der Elektrolyse von Fettsäuren ausserordentlich nahe gelegt ist.
- e) Bei den andern untersuchten aromatischen Säuren, wo die Ausbeuten an synthetischen Kohlenwasserstoffen bedeutend besser sind, liessen sich derartige Nebenprodukte nur unvollkommen nachweisen. Dagegen ist allen Beispielen gemeinsam die Bildung amorpher brauner Stoffe (unter Entwicklung von Kohlenoxyd), deren Entstehung einstweilen noch der Erklärung harret.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.
