

## Über die Oxydation von Phenol mit $\text{H}_2\text{O}_2$ bei Anwesenheit von $\text{FeSO}_4$

Von A. Chwala und M. Pailer

(Eingegangen am 13. Januar 1939)

Die Oxydation von Phenol mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei Anwesenheit von verschiedenen Katalysatoren, vor allem aber von  $\text{FeSO}_4$ , wurde vielfach studiert und beschrieben<sup>1)</sup>. Dabei bilden sich Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol und dunkel gefärbte, huminartige Nebenprodukte. Gute Ausbeuten an Dioxybenzolen sind nach der Arbeitsweise von O. Magidson und N. Preopraschenski<sup>2)</sup> erhältlich. Unter den besten Bedingungen erhielten die beiden Autoren 38,6 % Ausbeute an Dioxybenzolen. Noch wesentlich besser erschien die Ausbeute nach einer Arbeit von H. Goldhammer<sup>3)</sup>. Goldhammer konnte angeblich bei der Oxydation von Phenol in wäßriger Lösung bei Anwesenheit von  $\text{FeSO}_4$  als Katalysator eine Ausbeute von 45,7 % Brenzcatechin, neben wenig Pyrogallol und kleinen Mengen Hydrochinon erhalten. Das Phenol (10 g) wird dabei in Wasser gelöst (Menge des Wassers nicht angegeben, wurde aber bei unserer Überprüfung der Versuchsergebnisse weitestgehend variiert) mit 2,7 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und hierauf mit einer 1 %-igen Wasserstoffsuperoxydlösung im molaren Verhältnis 1:1 versetzt. Die Lösung wurde dann 24 Stunden stehen gelassen, das Phenol mit Wasserdampf übergetrieben, die zurückbleibende Lösung filtriert und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand betrug 4,68 g, wovon nach Goldhammer angeblich 4,57 g Brenzcatechin waren.

<sup>1)</sup> Martinon, Mbl. [2] 43, 157; Henderson u. Boyd, J. chem. Soc. London 97, 1666.

<sup>2)</sup> C. 1928, I, 35; Trans. scient. chem.-pharmac. Inst., Moskau [russ.] Lfg. 16, 65—67 (1926).

<sup>3)</sup> Biochem. Z. 189, 1/3, 81, (1927).

H. Goldhammer hat nach lediglich empirisch ermittelten Werten die Reduktionswerte gegen Silbernitrat des gebildeten Pyrogallols und Brenzcatechins festzustellen und nach dieser indirekten Methode auszuwerten versucht, hingegen die einzelnen Oxydationsprodukte nicht isoliert und identifiziert. Wir haben dem gegenüber bei der Wiederholung des Versuches nach H. Goldhammer nachstehende exakte Aufarbeitung durchgeführt, welche zeigt, daß bei dieser Oxydation sowohl Brenzcatechin als auch in größerer Menge Hydrochinon neben wenig anderen höheren Oxydationsprodukten gebildet wird. Nach der Wasserdampfdestillation zur Entfernung des Phenols aus dem Oxydationsgemisch (kleine, bei der Wasserdampfdestillation mitgehende Brenzcatechinmengen wurden bei der Aufarbeitung nicht berücksichtigt) wurde das Phenol durch Zusatz von Brom als Tribromphenol bestimmt. Umgerechnet auf reines Phenol ergab dies eine Menge von 5 g. Die nach der Wasserdampfdestillation bleibende Lösung wurde erschöpfend mit Äther extrahiert. Der Rückstand nach dem Verdampfen des Äthers wurde mit  $H_2O$  aufgenommen und das Brenzcatechin samt dem Pyrogallol mit einer 10%-igen Bleiacetatlösung gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Die Mutterlauge nach Absaugen des Bleiniederschlages wurde mit  $HCl$  zersetzt, das ausgeschiedene Bleichlorid abfiltriert und die Lösung mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers blieb ein Rückstand von 1 g, der sich durch 1-maliges Umlösen aus Alkohol-Benzol durch Schmp.  $168^\circ$  und Mischprobe als Hydrochinon identifizieren ließ. Der Blei-Pyrogallol-Brenzcatechinniederschlag wurde mit  $HCl$  versetzt, das Bleichlorid abfiltriert und die Lösung mit  $NaHCO_3$  versetzt und mit Äther extrahiert. Es wurden dabei 2,2 g rohes Brenzcatechin erhalten, das durch Vakuumdestillation gereinigt, Schmp.  $105^\circ$  (: Mischprobe:) ergab. Die Bicarbonatlösung wurde nun angesäuert und abermals mit Äther extrahiert. Durch diese Extraktion wurden 0,9 g eines dunkelbraunen Produktes, also die bei der Oxydation gebildeten sauren, von uns nicht näher untersuchten Bestandteile erhalten. Diese wurden von H. Goldhammer nicht berücksichtigt und zum Brenzcatechin gerechnet. Ebenso war H. Goldhammer die Bildung einer größeren Menge Hydrochinon entgangen.

Bei weiteren Versuchen konnten wir Bedingungen ermitteln, die eine Ausbeute von fast 72% der Summe von Brenzcatechin und Hydrochinon zur Folge hatten. Es scheint vor allem wesentlich zu sein, daß das Phenol gegenüber dem  $\text{H}_2\text{O}_2$ , aber auch gegenüber dem gebildeten Brenzcatechin und Hydrochinon im Überschuß ist, und daß Phenol und  $\text{H}_2\text{O}_2$  in großer Verdünnung miteinander zur Reaktion kommen. Weiter spielt das  $p_{\text{H}}$  des Oxydationsmilieus eine wesentliche Rolle. Am besten scheint für  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Oxydationen bei Verwendung von  $\text{FeSO}_4$  als Katalysator das Bereich zwischen  $p_{\text{H}}$  3 und 4 zu sein.

### Beschreibung der Versuche

#### Wiederholung des Versuches von H. Goldhammer

10 g Phenol und 2,7 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$  wurden in 200 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und zu der Lösung in mehreren Portionen 1%-ige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung im molaren Verhältnis 1:1 gegeben. Dann wurde 24 Stunden stehen gelassen und hierauf Wasserdampf destilliert. Das übertriebene Phenol wurde durch Zusatz von Brom in Tribromphenol übergeführt und dieses abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Umgerechnet auf Phenol ergab dies 5 g. Die nach der Wasserdampfdestillation bleibende Lösung wurde im Extraktionsapparat erschöpfend mit Äther extrahiert. Der mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknete Äther wurde abgedampft, der Rückstand mit 100 ccm Wasser aufgenommen und mit einer 10%-igen Bleiacetatlösung versetzt. Der ziemlich dunkel gefärbte Bleiniederschlag wurde abgesaugt, 6-mal mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 100–110° getrocknet. Die Ausbeute an Bleiverbindung betrug 7,5 g. Die Mutterlauge nach Absaugen des Bleiniederschlages wurde mit HCl versetzt, das ausgeschiedene Bleichlorid abfiltriert und die Lösung erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des getrockneten Äthers blieb ein Rückstand von 1 g, der sich durch 1-maliges Umlösen aus Alkohol-Benzol durch Schmelzpunkt 168° und Mischprobe als Hydrochinon identifizieren ließ.

Der Bleibrenzcatechinniederschlag wurde mit HCl versetzt, das Bleichlorid abgesaugt und die Lösung mit  $\text{NaHCO}_3$  gesättigt. Aus dieser Lösung konnten durch Extraktion mit Äther 2,2 g rohes Brenzcatechin erhalten werden, das nur Spuren

Pyrogallol enthielt. Es wurde durch Vakuumdestillation gereinigt und hatte Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt bei  $105^{\circ}$ . Die extrahierte Bicarbonatlösung wurde angesäuert und nun abermals mit Äther extrahiert. Durch diese Extraktion wurden 0,9 g eines dunkelbraunen, nicht näher untersuchten Produktes erhalten.

#### Eigener Versuch mit optimaler Ausbeute

15 g Phenol wurden mit  $1,35 \text{ g FeSO}_4 + 7 \text{ aq}$  in  $220 \text{ ccm H}_2\text{O}$  gelöst und unter Kühlen mit Eiswasser mit  $180 \text{ ccm } 1\%$ -igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  tropfenweise versetzt. Vorher war das  $p_{\text{H}}$  der Lösung durch Zusatz von  $0,4 \text{ ccm n/5-H}_2\text{SO}_4$  auf ein  $p_{\text{H}}$  von 3,6 eingestellt worden. Das  $p_{\text{H}}$  wurde direkt gemessen, entspricht aber auch dem Umschlagpunkt von Bromphenolblau. Die weitere Aufarbeitung war dieselbe wie bei dem vorher beschriebenen Versuch. Dabei wurden 6 g Bleibrenzcatechinat und daraus 2,1 g Brenzcatechin erhalten; weiter 2,1 g Hydrochinon. Das entspricht bei einem Verbrauch von 5 g Phenol — 10 g Phenol wurden zurückgewonnen — einer Gesamtausbeute von  $72\%$  an Dioxybenzolen. Das in Spuren gebildete Pyrogallol wurde nicht quantitativ bestimmt.

Anshr. d. Verf.: Dozent Dr. A. Chwala, Wien VII, Zieglergasse 61