

Katalytische Druckhydrierung der Phenole bei höherer Temperatur

(II) Reduktion des isomeren Di- und Triphenols

von

Shinzaburo Fujita

(Eingegangen am 24ten März, 1941)

(I) **Einleitung.** In der voranstehenden Untersuchung wurde die Bestätigung dafür erbracht, dass die katalytische Druckhydrierung des Benzolkerns mittels reduzierten Nickels und Wasserstoffs bei höherer Temperatur durch die an demselben Kerne substituierte Hydroxylgruppe in positivem Sinne beeinflusst werden kann; d. h. die Hydrierungsgeschwindigkeit des Phenols ist grösser als die des Benzols.¹⁾

Hierauf beschäftigte ich mich in dieser Abhandlung in erster Linie mit der analogen katalytischen Druckhydrierung des isomeren Diphenols (Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon) und dann Triphenols (Pyrogallol und Phloroglucin), die beide als Derivate des Phenols betrachtet werden können.

(II) **Probe.** Alle Proben, die ausnahmslos ganz schwefelfrei sind, werden vor dem Versuche durch nochmalige Destillation oder Umkristallisation aus Wasser gereinigt; die physikalischen Konstanten der einzelnen Substanzen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

	Diphenol			Triphenol	
	Brenzcatechin (ortho-; 1 : 2)**	Resorcin (meta-; 1 : 3)	Hydrochinon (para-; 1 : 4)	Pyrogallol (1 : 2 : 3)	Phloroglucin (1 : 3 : 5)
Sdp.	239-240°	270-271°	—	—	—
Schmp.	102°	109°	171°	131-132°	215-217°

(III) **Katalytische Hydrierung.** Zu jedem Versuch benutzte ich ein und denselben Autoklav; die Vorbereitung des Katalysators,** des

* Das Suffix deutet die Lage der Hydroxylgruppe im Benzolkern an.

** Als Hydrierungsgefäss diente ein Schüttelautoklav von 274 ccm Inhalt; als Katalysator gebrauchte ich durchweg reduzierten Nickel aus Nickelhydroxyd.

Apparates und auch die Aufarbeitung der Hydrierung waren ganz dieselben wie in dem Versuch der ersten Mitteilung. Die Versuchsansätze und einige erhaltene Daten sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

	Diphenol			Triphenol	
	Resorcin	Brenz- catechin	Hydro- chinon	Pyrogallol	Phloro- glucin
Probe (g)	45	37	39	42	40
Katalysator als Nickelhydroxyd (g)	4,5	4,0	4,0	4,2	4,0
Anfänglicher H ₂ -Druck bei 0°	98	94	97	96	94
Temperatur bei Hydrierungs- eintritt	120°	110°	140°	140°	160°
$\Delta D/\Delta Z$ -Maximum	3,53	1,13	2,87	1,53	1,93
Hydrierungsdauer der 1/2- Probe (Min)	30	90	30	40	30
Erschütterungsdauer des Autoklavs (Min)	120	360	120	210	240
Absorbierte H ₂ -Menge im Ver- hältnisse zur 1 Mol-Probe (Mol)	3,0	2,5	3,1	3,2	2,9
Reaktionstemperatur	180°	180°	180°	180°	180°

(A) Diphenol.

a) Resorcin, meta- (1 : 3): Von etwa 120° an setzt eine schwache Wasserstoffabsorption ein, die bei etwa 160° sehr lebhaft wird und nach 60 Minuten länger Aufbewahrung bei 180° nahezu aufhört. Der Wasserstoffverbrauch war insgesamt 3 Mol im Verhältnisse zu 1 Mol der Probe. Die maximale Zahl des absorbierten Wasserstoffdrucks pro Minute ($\Delta D/\Delta Z$)* betrug 3,53; die eine Hälfte der Probe wurde in 30 Minuten nach Beginn der Hydrierung reduziert (Fig. 1).

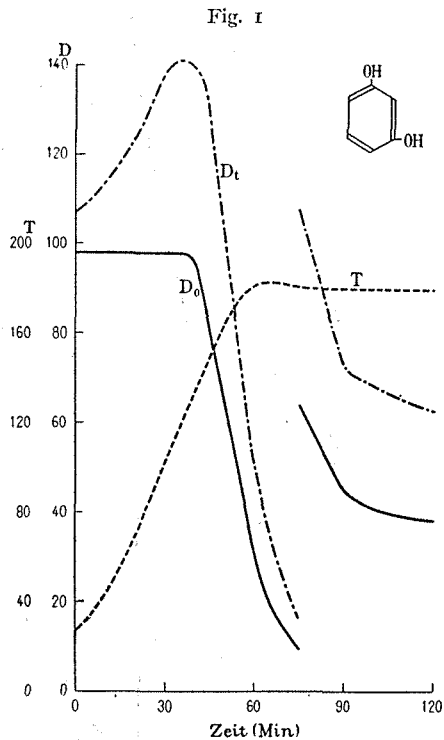
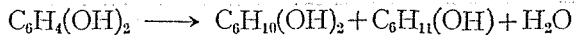
Das Hydriergut stellt eine farblose ölige Flüssigkeit ($d_4^{25} = 1,061$; $n_D^{25} = 1,478$) dar. Da die Elementaranalyse aus den berechneten Zahlen für die Formel C₆H₁₂O₂ schwankt, liegt für das Hydrierungsprodukt offenbar nicht das erwartete einheitliche Hexahydroresorcin (Resorcit) vor. Nach geeigneter Aufarbeitung des Produkts (s. Tabelle 5) erhält man tatsächlich 19% Cyclohexanol (Sdp. 158-161°; $d_4^{25} = 0,946$; $n_D^{25} = 1,459$), 7% m-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-äther (Sdp. 170-180°/18mm;

* Diesen Wert bestimmt man durch Messung des Autoklavendrucks jede 15 Minuten; er wird als die eigentliche Reduktionsgeschwindigkeit der Probe unter den genannten Hydrierungsbedingungen betrachtet. (s. auch I. Mitteilung).

$d_4^{25} = 1,089$; $n_D^{25} = 1,530$), 48% Cyclohexandiol-1:3 (Sdp. 240-245°; $d_4^{25} = 1,095$; $n_D^{25} = 1,488$) und daneben 5% unreduziert bleibendes Resorcin. Was das gewonnene Cyclohexandiol-1:3 (Resorcit) betrifft, so besteht es vermutlich, wie aus seinen physikalischen Konstanten hervorgeht, aus einem Gemenge der stereomeren cis- und trans-Verbindung.²⁾

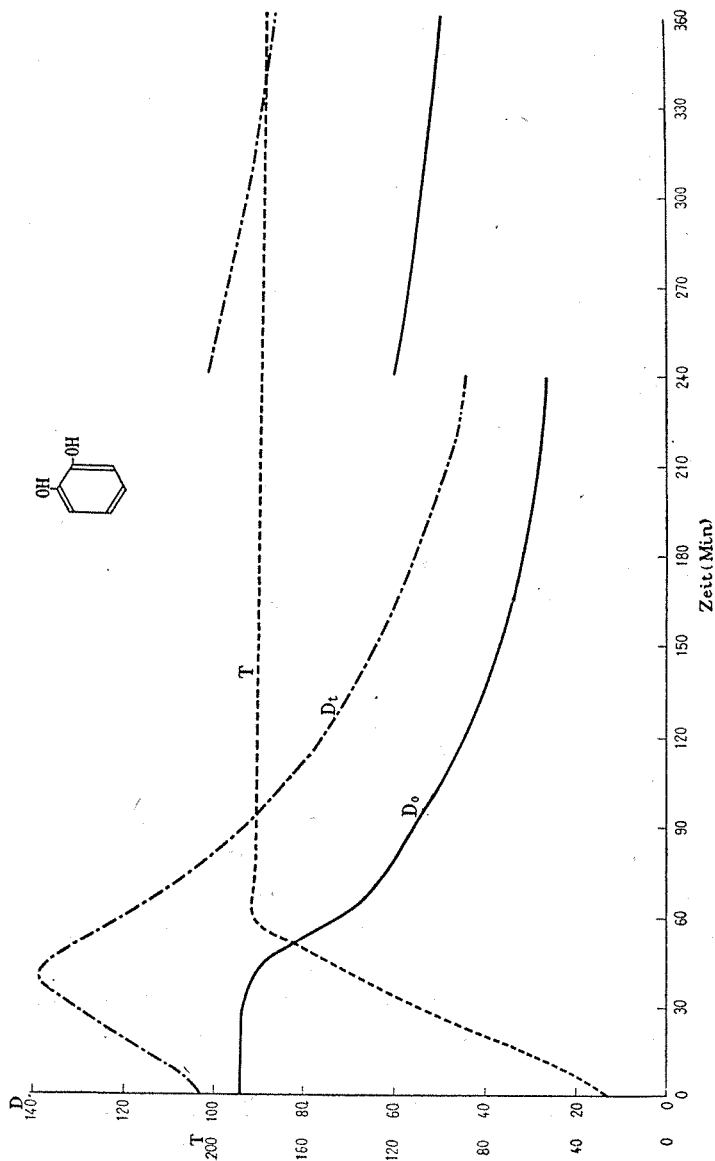
Um den Ursprung des Cyclohexanols im Hydrierungsprodukte gründlich zu untersuchen, d. h. um zu erfahren, ob dieses monoatomische Hexanol sekundär durch Dehydratation des Resorcits entstanden ist oder nicht, erhitzt man das gewonnene Glykol 3 Stunden lang mit reduziertem Nickel auf 180° unter etwa 100 Atmosphären Wasserstoffdruck in demselben Schüttelautoklav. Das Glykol nimmt aber unter den genannten Versuchsbedingungen den Wasserstoff kaum auf und das gewonnene Produkt ist sowohl äusserlich als auch im wesentlichen mit dem gebrauchten Resorcite identisch. Daher gelangt man

zu dem Schlusse, dass das Cyclohexanol wahrscheinlich durch die reduktive Eliminierung der einen von den zwei Hydroxylgruppen des Resorcins verursacht wird; dass es sich also um ein primäres Hydrierungsprodukt des meta-Diphenols handelt. Es ist m. M. nach interessant, dass die katalytische Druckhydrierung des Resorcins, wie aus der nachfolgenden Gleichung hervorgeht, nach seiner eigenartigen Dehydroxylierung stattfindet, abgesehen von der eigentlichen Reduktion des Benzolkerns.



b) Brenzcatechin, ortho-; (1:2) und Hydrochinon, para-; (1:4): Mit diesen Isomeren arbeitet man in ganz ähnlicher Weise wie beim Resorcin. Jeder Reduktionsverlauf ist für sich in Figur 2 und 3 gezeigt und einige der erhaltenen Versuchsergebnisse sind in der Übersichtstabelle 2 zusammengestellt.

Fig. 2



Nach den in der Übersicht gezeigten Zahlen ist das $\Delta D/\Delta Z$ -Maximum für beide Isomeren kleiner als das des Resorcins. Es folgt also, dass die Hydriergeschwindigkeit der ortho- sowie para-Verbindung kleiner als die des meta-Isomers ist. Vor allem fällt die grosse Verschiedenheit des $\Delta D/\Delta Z$ -Maximums, der Reduktionsdauer der $\frac{1}{2}$ -Probe und des gesamten Wasserstoffverbrauchs des Brenzcatechins auf.

Das Hydriergut des Brenzcatechins stellt einen zähen Syrup dar, der sich langsam an der Luft dunkelviolett färbt und dann meistens erstarrt. Das Kristall schmilzt bei etwa $80-85^\circ$. Wie man auch auf Grund der absor-

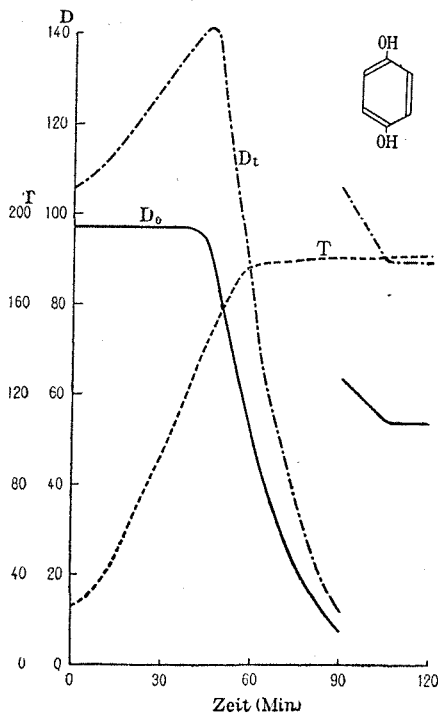
bierten Wasserstoffmenge vermuten kann, stimmen die Resultate bei der Analyse des Hydrierguts recht schlecht mit den für das Cyclohexandiol ($C_6H_{12}O_2$) berechneten Zahlen überein. Durch vorsichtige und geeignete Behandlung des Produkts erhält man schliesslich 12% Brenzcatechin und 74% Cyclohexandiol-1:2 (Sdp. $222-227^\circ$; Schmp. $88-94^\circ$).

Was das Hydrierungsprodukt des Hydrochinons betrifft, so arbeitet man es in ähnlicher Weise wie das Resorcin auf (s. Tabelle 5) und gewinnt aus ihm Cyclohexandiol-1:4 (Chinit) (Sdp. $245-246^\circ$; Schmp. $97-99^\circ$; Ausbeute 94%) als Hauptprodukt sowie ausserdem Cyclohexanol (Sdp. $159-162^\circ$; $d_4^{25} = 0,945$; $n_D^{25} = 1,459$; Ausbeute 2%).

Den physikalischen Eigenschaften nach kann man mit Sicherheit behaupten, dass das gewonnene Cyclohexandiol-1:2 (Brenzcatechit) und -1:4 (Chinit) ein Gemisch aus den entsprechenden cis- und trans-Isomeren ist,³⁾ und zwar besteht das Chinit aus 55% cis- und 45% trans-Verbindung.⁴⁾

Das Vorhandensein von Cyclohexanol im Hydriergut des Hydro-

Fig. 3

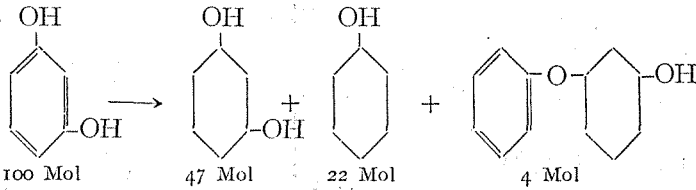


chinons wird mittels desselben Verfahrens wie beim Resorcite bewiesen. Das genannte Hexanol entsteht nämlich nicht durch Dehydratation des Diols, sondern durch eine reduktive Eliminierung einer Hydroxylgruppe des Hydrochinons.

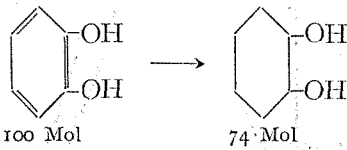
In Tabelle 3 ist die berechnete molare Ausbeute der Hydrierprodukte des isomeren Diphenols wiedergegeben.

Tabelle 3

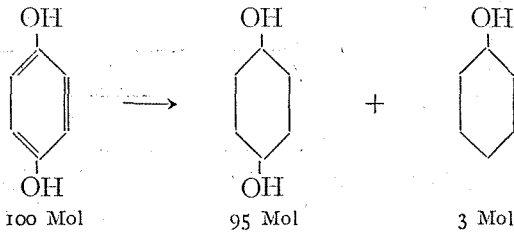
Resorcin, meta-; (1 : 3)



Brenzcatechin, ortho-; (1 : 2)



Hydrochinon, para-; (1 : 4)



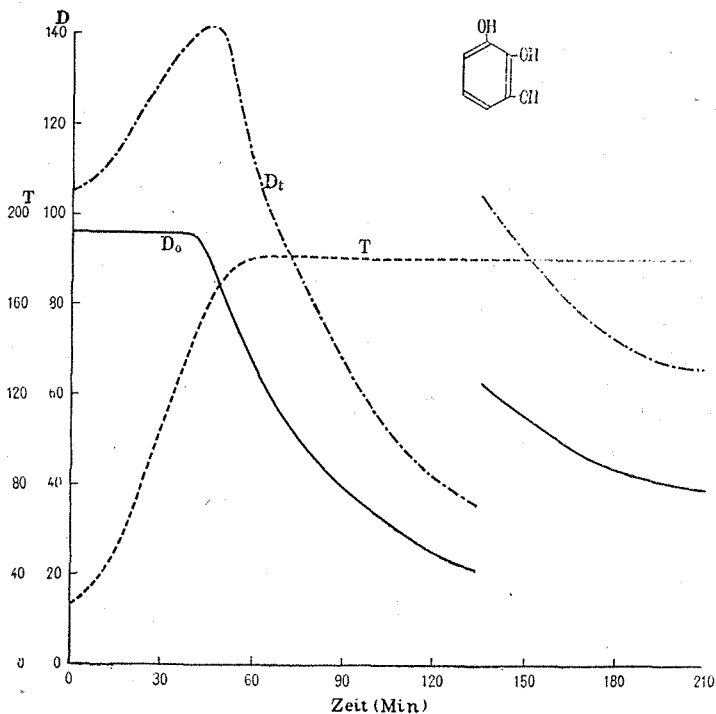
(B) Triphenol.

Bei der katalytischen Druckhydrierung des isomeren Diphenols bin ich zu dem merkwürdigen Ergebnisse gelangt, dass das meta-Isomer —das Resorcin— eine reduktive Eliminierung seines Hydroxylradikals, welche stark der Desaminierung bei der analogen Anilinhydrierung ähnlich ist, erleidet. Ob nun diese katalytische Deshydroxylierung der in meta-Stellung befindlichen Hydroxylgruppe spezifisch ist oder nicht, jedenfalls handelt es sich in dieser Reihe des Versuchs um die analoge Hydrierung des isomeren Triphenols—Pyrogallol-(1:2:3) und Phloroglucin-(1:3:5).

a) Pyrogallol-(1:2:3): Die Wasserstoffabsorption tritt bei etwa 140° ein, nach 2,5 stündiger Aufbewahrung bei 180° sind insgesamt 3,2 Moleküle Wasserstoff im Verhältnisse zu 1 Mol der Probe auf-

genommen (Fig. 4). Das $\Delta D-\Delta Z$ -Maximum ist 1,5; die Hälfte der Probe wird in 40 Minuten nach Beginn der Hydrierung reduziert (s. Tabelle 2).

Fig. 4



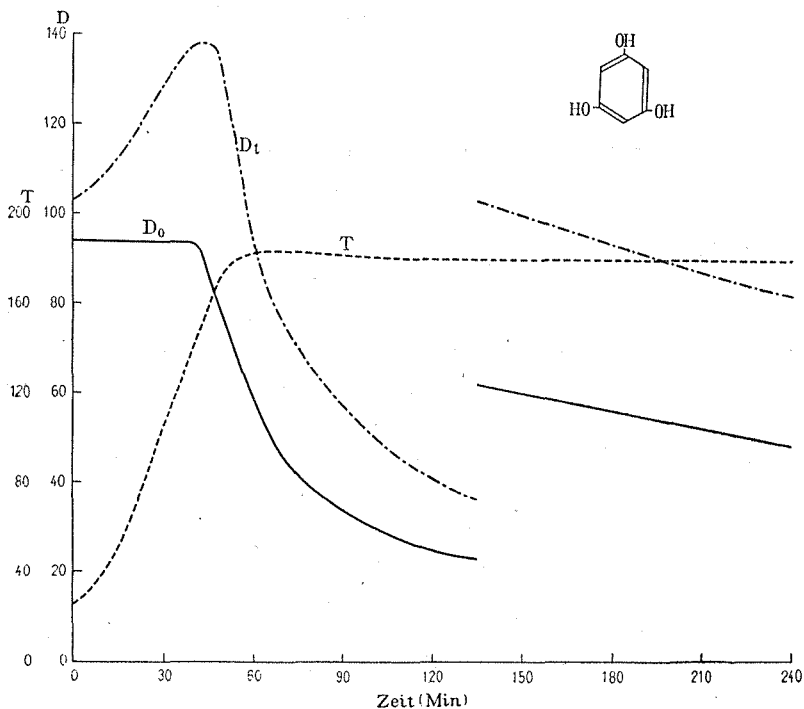
Das Hydriergut ist eine pechschwarze syrupöse Flüssigkeit ($d_4^{25} = 1,144$); sie liefert der Analyse nach: C=53,7, H=9,6 und O=36,7% (berechnet für Cyclohexantriol $C_6H_{12}O_3$ ist C=54,6, H=9,1 und O=36,3%). Den erhaltenen Werten und auch der absorbierten Wasserstoffmenge nach kann man im voraus vermuten, dass das Hydriergut nicht aus dem einheitlichen Cyclohexantriol-(1:2:3) besteht. Durch vorsichtige Behandlung nach dem in Tabelle 7 gegebenen Schema erhält man tatsächlich 55% Cyclohexantriol-(1:2:3) (Sdp. 160-180°/16 mm; Schmp. 144-145°), 21% Cyclohexandiol-(1:2) (Sdp. 220-250°) und 5% unverändertes Pyrogallol. Die Eigenschaften des Triols-(1:2:3) stimmen völlig mit denen des γ -Pyrogallits, das bereits von Lindemann und de Lange beschrieben wurde,⁵⁾ überein; und das Diol-(1:2), das stets als halb feste Masse erhalten und aus den physikalischen Konstanten des Diacetats als 1:2-Verbindung erkannt wurde, dürfte

durch reduktive Eliminierung der einen der äusseren Hydroxylgruppen —und zwar derjenigen Gruppe, die sich in meta-Stellung befindet— des Pyrogallols entstanden sein, indem es natürlich ein Gemenge aus der stereomeren cis- und trans-Verbindung darstellt.

b) Phloroglucin-(1:3:5): Bei etwa 160° beginnt die Wasserstoffaufnahme und nach 3 Stunden langer Erschütterung bei 180° werden 2,9 Moleküle Wasserstoff für 1 Mol der Probe verbraucht. Das dD/dZ -Maximum ist 1,9 und 1/2 der Probe wird in 30 Minuten nach Beginn der Hydrierung reduziert (Fig. 5 und Tabelle 2).

Das gewonnene Hydrierprodukt stellt eine dünnbraune Flüssigkeit dar ($d_4^{25}=1,096$; $n_D^{25}=1,468$). Die Analysenzahlen weichen stark von der Formel $C_6H_{12}O_3$ ab. Durch vorsichtige Aufarbeitung (s. Tabelle 9) kann die Probe in 19% Cyclohexantriol-(1:3:5) (Schmp. 110–111°), 17% Cyclohexandiol-1:3 (Sdp. 241–245°; $d_4^{25}=1,098$; $n_D^{25}=1,482$), 14% Cyclohexanol (Sdp. 157–160°; $d_4^{25}=0,945$; $n_D^{25}=1,458$), 11% unreduziert bleibendes Phloroglucin und eine Substanz von un-

Fig. 5

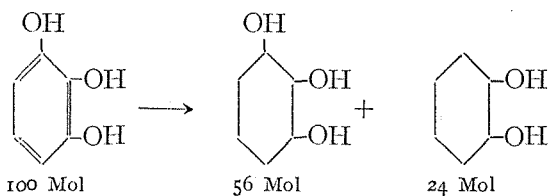


geklärter Konstitution (14%) eingeteilt werden. Das erhaltene Triol- (1 : 3 : 5) entspricht dem bereits von Lindemann und Baumann beschriebenen α -Phloroglucit.⁹ Das Diol-1 : 3 ist mit dem durch Hydrierung des Resorcins gewonnenen Resorcit, welches natürlich ein Gemisch aus der stereoisomeren cis- und trans-Verbindung darstellt, identisch, wie dies auch aus den physikalischen Konstanten des Acetylderivats festgestellt werden kann. Da bei den Hydroxylgruppen des Phloroglucins gegenseitige meta-Stellung vorliegt, lässt das gleichzeitige Vorhandensein des Cyclohexanols und Resorcits im Hydriergut sich leicht analog der bereits für Resorcin und Pyrogallol wiederholt gegebenen Erklärung deuten.

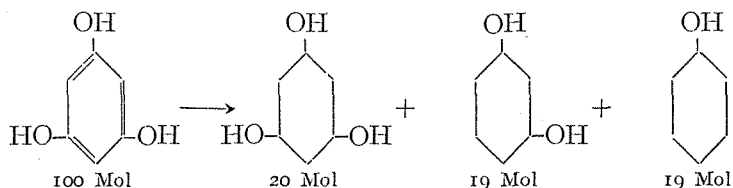
In Tabelle 4 findet sich der Reaktionsverlauf mit der molaren Ausbeute an den einzelnen Hydrierungsprodukte wiedergegeben.

Tabelle 4

Pyrogallol-(1 : 2 : 3)



Phloroglucin-(1 : 3 : 5)



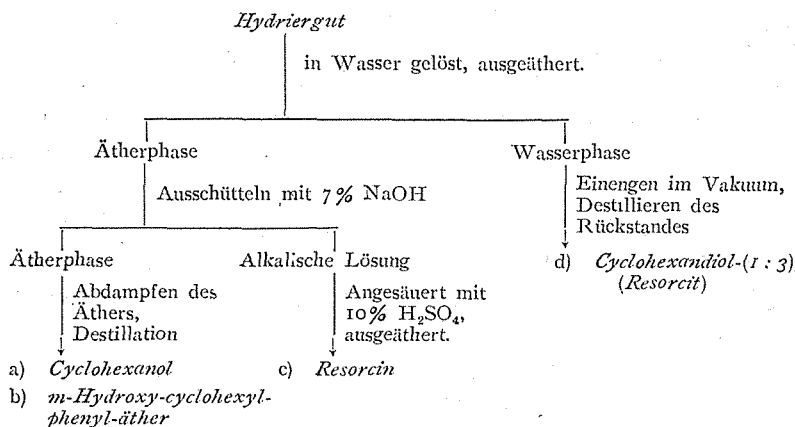
(IV) Versuchsteil.

(A) Hydrierungsprodukt.

1) Resorcin : Farblose, ölige Flüssigkeit. Ausbeute 42 g ; $d_4^{25} = 1,0612$; $n_D^{25} = 1,4778$. 0,1459 g Substanz lieferten 0,3293 g CO_2 und 0,1402 g H_2O , woraus $\text{C} = 61,62$; $\text{H} = 10,78\%$ (ber. als $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ $\text{C} = 62,10$, $\text{H} = 10,30\%$) gewonnen wurde.

Durch Aufarbeitung des Hydrierguts nach dem in Tabelle 5 gezeigten Schema erhält man a) Cyclohexanol, b) m-Hydroxy-cyclohexylphenyl-äther, c) unverändert bleibendes Resorcin und d) Cyclohexandiol-1 : 3 (Resorcit).

Tabelle 5



Die Ausbeute und die physikalischen Eigenschaften der gewonnenen einzelnen Massen sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

m-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-äther: 0,1847 g Substanz gaben 0,5054 g CO₂ und 0,1600 g H₂O; daraus gef. C=74,62, H=9,70%. (ber. als C₁₂H₁₆O₂ C=75,03, H=8,34%).

Resorcit-diacetat: Dieses Derivat wird durch zweistündiges Kochen des Resorcits mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid und wenig geschmolzenem Natriumacetat gewonnen. Flüssigkeit vom Sdp. 133-134°/16 mm, $d_4^{25} = 1,0812$ und $n_D^{25} = 1,4483$ (MR=49,56; $\Delta = +0,07$).

Tabelle 6

Substanz	Ausbeute		Sdp.	d_4^{25}	n_D^{25}	MR
	g	%				
a) Cyclohexanol	8	19	158-161°	0,9461	1,4592	28,90 ($\Delta = -0,33$)
b) <i>m</i> -Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-äther	3	7	170-180° 18mm	1,0893	1,5300	54,45 ($\Delta = -0,53$)
c) Resorcin	2	5				
d) Resorcit	20	48	240-245°	1,0951	1,4881	30,52 ($\Delta = -0,24$)

2) Brenzcatechin: Eine farblose, dickflüssige Substanz, die sich beim Stehen an der Luft dunkelviolett färbt und meistens erstarrt. Ausbeute 34 g; Schmp. 80-85°. 0,1201 g Substanz lieferten 0,2735 g CO₂ und 0,1034 g H₂O; davon war C=62,10 und H=9,63%.

Diese Substanz wird in Wasser gelöst, vom Katalysator befreit

und vorsichtig mit konz. Bleiessiglösung behandelt. Das ausgeschiedene Bleisalz des unreduzierten Brenzcatechins saugt man ab und beseitigt das überschüssige Blei im Filtrate mit Schwefelwasserstoff als Sulfid. Wenn die klare Lösung vom Bleisulfide im Vakuum eingengt wird, so bleibt eine dunn gelb gefärbte dickflüssige Masse zurück, die alsbald der Destillation unterworfen wird. Ausbeute 25 g (74%); Sdp. 222-227°; Schmp. 88-94°. Sie ist ihren physikalischen Konstanten nach wahrscheinlich ein Gemisch des stereomeren Brenzcatechits (Cyclohexandiol-1:2). Das Bleisalz des Brenzcatechins wird mit 10%-iger Schwefelsäure zersetzt und mit Äther das Diphenol ausgezogen. Ausbeute 4 g (12%); Sdp. 235-240°; Schmp. 100-102°.

Brenzcatechit-diacetat: Herstellung in derselben Weise wie beim Resorcit-diacetat. Sdp. 124-124,5°/16mm; $d_4^{25} = 1,0758$; $n_D^{25} = 1,4449$ (MR = 49,48; $\Delta = -0,01$).

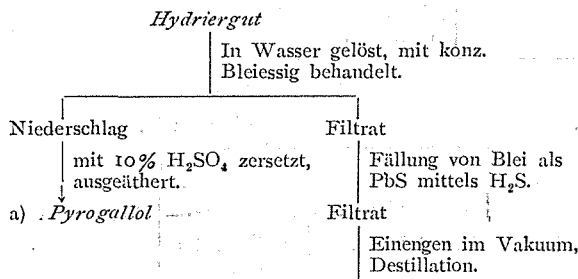
3) Hydrochinon: Eine dunn gelbe feste Substanz. Ausbeute 35 g; Schmp. 91-96°. 0,1379 g Substanz lieferten 0,3053 g CO₂ und 0,1358 g H₂O; davon war C = 60,40 und H = 11,02%. Die Ferrichloridreaktion des Hydrierguts fiel negativ aus.

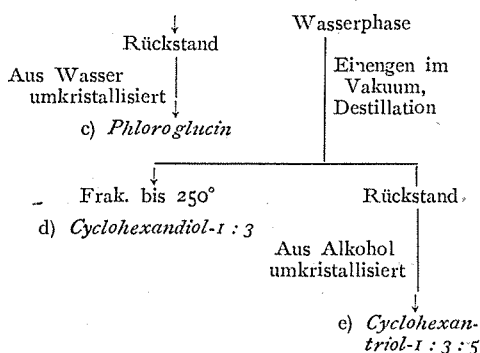
Durch ein und dieselbe Aufarbeitung wie beim Resorcin erhält man Cyclohexanol (Ausbeute 0,8 g, 2%; Sdp. 159-162°; $d_4^{25} = 0,9453$; $n_D^{25} = 1,4585$; MR = 28,89, $\Delta = -0,34$) und Cyclohexandiol-1:4 (Chinit) (Ausbeute 33 g, 94%; Sdp. 245-246°; Schmp. 97-99°).

4) Pyrogallol: Ein pechschwarzer Syrup. Ausbeute 38 g; $d_4^{25} = 1,1439$. 0,1065 g Substanz lieferten 0,2095 g CO₂ und 0,0910 g H₂O; davon war C = 53,69 und H = 9,56%.

Nach dem in Tabelle 7 angegebenen Schema erhält man a) Pyrogallol, b) Cyclohexandiol-1:2 (Brenzcatechit) und c) Cyclohexandiol-1:2:3 (Pyrogallit).

Tabelle 7





Substanz b), deren Konstitution nicht völlig geklärt ist, zeigt sich in Wasser sowie Äther schwer löslich, löst sich dagegen leicht in heissem Weingeist. Durch Umlösen aus wässrigem Alkohol erhält man farblose blättchenartige Kristalle, die bei etwa 260° unter Zersetzung schmelzen. In dem Stoffe findet sich offenbar die phenolische Hydroxylgruppe vor, die mittels der Ferrichloridreaktion nachweisbar ist. 0,1114 g Substanz liefern 0,2528 g CO₂ und 0,0483 g H₂O; daraus C=60,30 und H=4,72%. Substanz d) ist ein Syrup, der meistens zwischen 240° und 250° übergeht und als Cyclohexandiol-1:3 aus den physikalischen Konstanten des Diacetylderivats erkannt wird.

Ausbeute und Eigenschaften der einzelnen Massen sind in Tabelle 10 und 11 wiedergegeben.

Tabelle 10

Substanz	Ausbeute		Sdp.	Schmp.	d ₄ ²⁵	n _D ²⁵	MR
	g	%					
a) Cyclohexanol	5	14	157-160°	—	0,9448	1,4580	28,88 (Δ=-0,35)
b) In Äther unlösliche Substanz	5	14	—	260° (Unter Zersetz.)	—	—	—
c) Phloroglucin	4	11	—	110-115° (Hydrat) 210-213° (H ₂ O-frei)	—	—	—
d) Resorcit	6	17	241-245°	—	1,0977	1,4821	—
e) Phloroglucit	7	19	—	110-111°	—	—	30,32 (Δ=-0,44)

Tabelle 11

Acetylderivat des	Sdp.	d ₄ ²⁵	n _D ²⁵	MR
Resorcits	133-134°/16mm	1,0817	1,4487	49,57 (Δ=+0,08)
Phloroglucits	181-184°/15mm	1,1539	1,4538	60,52 (Δ=+0,14)

B) Bestimmung der Hydroxylgruppe.

Um die Reinheit der aus Diphenol erhaltenen drei Cyclohexandiole festzustellen, habe ich die Hydroxylgruppe nach der Methode von Wolff⁷⁾ bestimmt (Tabelle 12).

Tabelle 12

Cyclohexandiol-	Probe (g)	Gebundene Essigsäure (g)		Hydroxylzahl
		gef.	ber.	
1:2	0,3606	0,368	0,373	1,97
1:3	0,4290	0,430	0,444	1,94
1:4	0,4172	0,429	0,432	1,99

Aus obigen Daten erkennt man eine genaue Übereinstimmung zwischen der gefundenen und berechneten Hydroxylmenge innerhalb der anzuerkennenden Fehlergrenzen.

C) Erhitzungsversuch des Resorcits und Chinits unter Wasserstoffdruck.

Resorcit und Chinin werden für sich mit reduziertem Nickel und Wasserstoff unter den aus Tabelle 13 ersichtlichen Versuchsbedingungen bei 180° aufbewahrt.

Tabelle 13

Diol-	Probe (g)	Katalysator als Nickelhydroxyd (g)	Anfänglicher H-Druck bei 0°	Maximaler H ₂ -Druck bei 180°	Erhitzungsdauer (Min.)
1:3	22	2,2	66	103	180
1:4	21	2,2	63	100	180

Ausbeute und physikalische Konstanten der erhitzten Probe sind wie folgt:

Diol-1:3: Glykol (Sdp. 241-244°) 19 g und eine Spur von ölicher Flüssigkeit ($n_D^{25} = 1,4654$) 0,3 g.

Diol-1:4: Glykol (Sdp. 244-245°; Schmp. 100°) 19 g.

(V) Schlussfolgerung.

Aus den Versuchsdaten, die bei der katalytischen Druckhydrierung des isomeren Diphenols und Triphenols mit Nickel und Wasserstoff bei 180° gewonnen wurden, möchte ich folgende Schlüsse ziehen:

1) Die Hydriergeschwindigkeit des Benzolkerns, die man aus dem maximalen Wert des absorbierten Wasserstoffdrucks pro Minute

($\Delta D/\Delta Z$) berechnet, wird ziemlich stark durch die Lage der am Kerne substituierten Hydroxylgruppe beeinflusst. Von den drei isomeren Diphenolen bildet sie sich nämlich die grösste bei dem meta-Derivat, darauf folgt das para- und endlich das ortho-Isomer. Diese Befunde entsprechen interessanterweise den Versuchsergebnissen bei der analogen katalytischen Druckhydrierung der isomeren Oxybenzoesäure und des Kresols.

2) Wie man bei der Hydrierung des Resorcins—meta-Diphenol—beobachtet hat, wird das in meta-Stellung befindliche Hydroxylradikal ziemlich leicht unter Bildung von Cyclohexanol und meta-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-äther katalytisch eliminiert. Solch eine reduktive Dehydroxylierung, die unter denselben Bedingungen beim ortho- sowie para-Isomer nicht stattfindet und daher als spezifisch für das meta-Derivat betrachtet werden kann, möchte ich auf eine lockere Bindung des meta-Hydroxyls im Vergleiche zu der des Hydroxyls in ortho- sowie para-Stellung zurückführen. Die Richtigkeit dieser Auffassung lässt sich in bequemer Weise bei der Hydrierung des Triphenols unter denselben Bedingungen demonstrieren.

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. S. Komatsu und Herrn Prof. Dr. S. Funaoka, möchte ich an dieser Stelle für ihre sehr freundliche Unterstützung und Förderung bei der Durchführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank sagen.

Aus dem Biochemischen und Anatomischen
Institut der Kaiserlichen Universität
zu Kyoto.

Literatur.

- 1) Fujita: Diese "Memoires" Serie A.
- 2) Sabatier, Mailhe: *Compt. rend.*, **146** (1908), 1195.
Senderens, Aboulenc: ebenda., **173** (1921), 1366.
Lindemann, Baumann: *Ann.*, **477** (1930), 78.
Adkins, Covert: *J. phys. Chem.*, **35** (1931), 1681.
- 3) Brunel: *Compt. rend.*, **136** (1903), 383; **137** (1903), 63.
Sabatier, Mailhe: a. a. O.
Leroux: *Compt. rend.*, **148** (1909), 933.
Ipatieff, Lugowig: *Chem. Zentr.*, II (1914), 1267.
Boesken, van Giffen: *Rec. trav. chim.*, **39** (1920), 183.
Senderens, Aboulenc: a. a. O.
Uspenski, Turin: *Chem. Zentr.*, III (1923), 754.
Adkins, Cramer: *J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930) 4349.
Covert, Connor, Adkins: ebenda., **54** (1932), 1651.

420 *Katalytische Druckhydrierung der Phenole bei höherer Temperatur*

- Amatatsu: J. Chem. Soc. (Japan), **52** (1931), 585.
- 4) Palfray, Sabetay: Bull. soc. chim., **43** (1928), 898.
Palfray, Rothstein: ebenda., **43** (1928), 1122.
- 5) Sabatier, Mailhe: a. a. O.
Brunel: Compt. rend., **150** (1910), 986.
Senderens, Aboulenc: ebenda., **174** (1922), 616.
Lindemann, de Lange: Ann., **483** (1930), 31.
- 6) Sabatier, Mailhe: a. a. O.
Senderens, Aboulenc: a. a. O.
Lindemann, Baumann: a. a. O.
- 7) Hans Meyer: "Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen", 5. Aufl., 332, Berlin (1931).
-