

andere als die hier beschriebenen Wirkungen — hydrolysierende, katalatische, desaminierende und decarboxylierende — in den Kreis unserer Betrachtungen gezogen haben, so bitten wir um freundliche Reservierung dieses Arbeitsgebietes.

Laboratorium für physikalisch-chem. Biologie der
Universität Bern.

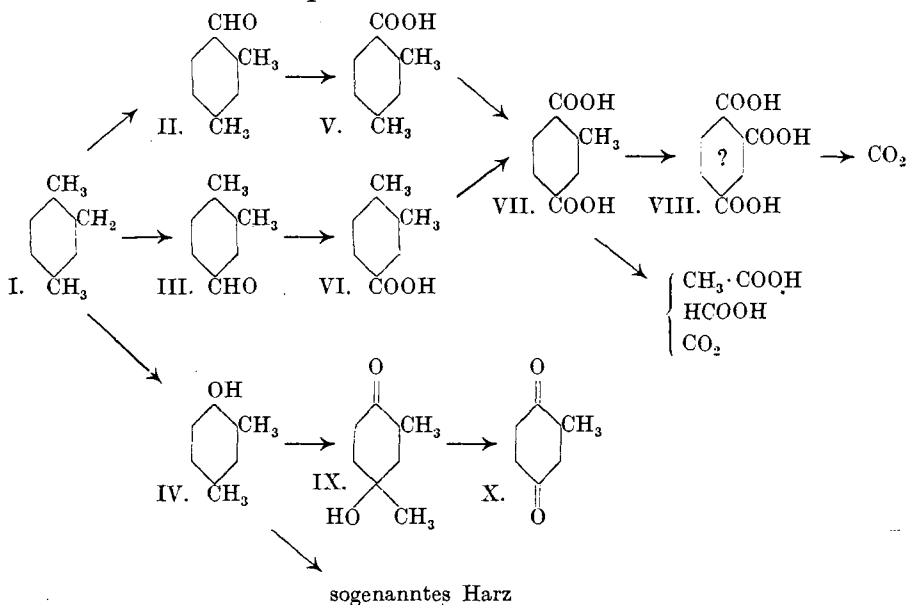
18. Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen VII. Pseudocumol (1,2,4-Trimethyl-benzol)¹⁾

von Fr. Fichter und Guido Schetty²⁾.

(29. XI. 36.)

1. Einleitung.

Aus Pseudocumol (1,2,4-Trimethyl-benzol) I erhielten *H. D. Law* und *F. M. Perkin*³⁾ durch elektrochemische Oxydation ein Gemisch von Dimethyl-benzaldehyden, das sie nicht zu trennen und zu identifizieren vermochten. Eine genaue Untersuchung hat nun gezeigt, dass hier, wie in den bisher von uns geprüften Fällen, eine grosse Mannigfaltigkeit der verschiedensten Stoffe durch Seitenkettenoxydation und durch Kernhydroxylierung entsteht, die wir übersichtlich an die Spitze stellen:



¹⁾ VI. Mitteilung, *Helv.* **18**, 831 (1935).

²⁾ Auszug aus der Diss. *Guido Schetty*, Basel 1937.

³⁾ *Faraday Lecture*, *Faraday* **1**, 31 (1904); vgl. *Soc.* **91**, 236 (1907).

2. Versuchsanordnung.

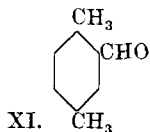
Als Gefäß und Anode diente der früher beschriebene¹⁾ Bleitopf, der mit 120 g Pseudocumol (Sdp. 160—170°), 450 cm³ 0,5-n. Schwefelsäure und 48 cm³ einer 5-proz. Lösung des Netzmittels „Invadin B“ der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel beschickt wurde, während der rasch laufende zentrale Zinnrührer als Kathode diente. Der Stromstärke von 6,8 Amp. entspricht bei einer benetzten Anodenoberfläche von 280 cm² eine Stromdichte von 0,024 Amp./cm². Die höchsten Ausbeuten lieferte eine Strommenge von 16 Faraday für 1 Mol C₉H₁₂.

3. Die Aldehyde.

Die braungefärbte Pseudocumolschicht wurde vom gelben wässrigen Elektrolyten getrennt und viermal mit je 5 cm³ Natriumbisulfitleösung durchgeschüttelt. Die in Lösung erhaltene Aldehydbisulfitleösung wurde mit Natriumcarbonat zersetzt und die freien Aldehyde mit Wasserdampf übergetrieben. Das trübe Destillat wurde mit Semicarbazid-hydrochlorid und Kaliumacetat versetzt; das so gewonnene rohe Semicarbazongemisch schmolz bei 195—199° und nach dem Umkrystallisieren bei 216°.

4,879; 2,393 mg. Subst. gaben 0,9022; 0,4596 cm³ N₂ (16°, 747 mm; 19,5°, 747 mm)
 C₁₀H₁₃ON₃ Ber. N 21,99 Gef. N 21,47; 22,03%

Eine Trennung des Gemisches in die einzelnen Bestandteile — es kommen in Betracht die Semicarbazone des 2,4-Dimethylbenzaldehyds (m-Xylylaldehyds) II, Smp. 225—227°²⁾, des 3,4-Dimethylbenzaldehyds (o-Xylylaldehyds) III, Smp. 227 bis 228°³⁾, und des 2,5-Dimethylbenzaldehyds (p-Xylylaldehyds), XI, Smp. 217°⁴⁾ — ist durch Krystallisation nicht möglich. Darum



wurden die Aldehyde aus den Semicarbazonen durch Kochen mit 15-proz. Oxalsäurelösung wieder freigemacht und mit essigsauerm Phenylhydrazin in die Phenylhydrazone verwandelt. Diese liessen sich durch Umkrystallisieren aus Petroläther in zwei Fraktionen trennen.

Der Schmelzpunkt des schwerer löslichen Phenylhydrazons stieg beim Umkrystallisieren aus Petroläther bis auf 86°; es handelt sich um das hellgelbe Blättchen bildende Phenylhydrazon des m-Xylylaldehyds II⁵⁾ (2,4-Dimethylbenzaldehyd).

¹⁾ Helv. **18**, 832 (1935).

²⁾ Auwers, *Hessenland*, A. **352**, 284 (1907).

³⁾ Auwers, *Koeckritz*, A. **352**, 303 (1907).

⁴⁾ Savariou, C. r. **146**, 298 (1908).

⁵⁾ Smp. 84—85,5°, E. P. Harding, E. Cohen, Am. Soc. **23**, 599 (1901); 86°, Bayer & Co., D.R.P. 98706, C. **1898**, II. 952; 88°, L. Gattermann, A. **347**, 372 (1906).

4,180; 4,060 mg Subst. gaben 12,215; 11,885 mg CO₂ und 2,765; 2,715 mg H₂O
4,010; 4,795 mg Subst. gaben 0,4483; 0,5375 cm³ N₂ (12^o, 703 mm)

C ₁₅ H ₁₆ N ₂	Ber. C 80,31	H 7,19	N 12,50%
Gef. „	79,70; 79,84	„ 7,40; 7,48	„ 12,39; 12,42%

Aus den Mutterlaugen gewannen wir ein isomeres Phenylhydrazon, das aus einem Gemisch von 1 Teil Petroläther und 5 Teilen Essigester ebenfalls in hellgelben Blättchen vom Smp. 89,5—90,5^o 1) herauskam; es ist das Phenylhydrazon des o-Xylylaldehyds III (3,4-Dimethyl-benzaldehyd).

4,085; 4,625 mg Subst. gaben 12,005; 13,590 mg CO₂ und 2,690; 3,105 mg H₂O
3,238; 3,418 mg Subst. gaben 0,3730; 0,3900 cm³ N₂ (22,5^o, 734 mm; 21^o, 733 mm)

C ₁₅ H ₁₆ N ₂	Ber. C 80,31	H 7,19	N 12,50%
Gef. „	80,15; 80,14	„ 7,37; 7,51	„ 12,85; 12,78%

Ein Rest von Aldehyden wurde aus den höher siedenden Anteilen des zurückgewonnenen Pseudocumols durch Behandlung mit Semicarbazid-hydrochlorid und Kaliumacetat gewonnen.

4. Die Säuren.

Das mit Natriumbisulfit behandelte Pseudocumol wurde mit dem Ätherextrakt des wässrigen Elektrolyten zusammen mit Wasserdampf destilliert, solange noch saure Reaktion im Destillat auftrat; das mit übergegangene Pseudocumol wurde abgetrennt und mit dem Ätherauszug der wässrigen Schicht vereinigt. Aus dieser ätherischen Lösung wurden durch Schütteln mit Bicarbonatlösung die flüchtigen Säuren gewonnen, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Smp. 105—106,5^o zeigten, der durch Sublimation auf 108,5^o stieg. Zur Trennung der vorliegenden Isomeren, der 2,4-Dimethylbenzoesäure V (m-Xylylsäure) und der 3,4-Dimethylbenzoesäure VI (o-Xylylsäure) diente die von *R. Fittig* und *Laubinger*²⁾ entdeckte verschiedene Löslichkeit der Calciumsalze; das schwerer lösliche, zuerst auskrystallisierende Calciumsalz lieferte bei der Zersetzung mit Salzsäure weisse Nadelchen von o-Xylylsäure, Smp. 162—164^o 3) nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und Sublimieren.

4,300; 4,295 mg Subst. gaben 11,415; 11,375 mg CO₂ und 2,705; 2,705 mg H₂O

C ₉ H ₁₀ O ₂	Ber. C 71,96	H 6,72%
---	--------------	---------

Gef. „	72,40; 72,23	„ 7,04; 7,05%
--------	--------------	---------------

Aus den Mutterlaugen des schwer löslichen Calciumsalzes fiel beim Ansäuern m-Xylylsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure und nach Sublimation im Vakuum bei 125,5^o 4) schmolz.

¹⁾ Smp. 90,5^o, *Bayer & Co.*, D.R.P. 98706, C. 1898, II, 952; 96^o, *L. Gattermann*, A. 347, 369 (1906).

²⁾ A. 151, 269 (1869).

³⁾ Smp. 164^o, *Fittig* und *Laubinger*, loc. cit.; 164^o, *Jacobsen*, B. 17, 2374 (1884); 166^o, *Jellmann* und *Benz*, B. 24, 2115 (1891).

⁴⁾ Smp. 125—126^o, *Jacobsen*, B. 11, 18 (1878); 126^o, *Fittig*, *Laubinger*, loc. cit.; *Bentley*, *Perkin*, Soc. 71, 166 (1897); 127^o, *Böseken*, R. 26, 287 (1907).

3,895; 3,890; 3,110 mg Subst. gaben 10,200; 10,200; 8,185 mg CO₂ und 2,315; 2,365; 1,850 mg H₂O

C ₉ H ₁₀ O ₂	Ber. C 71,96	H 6,72%
	Gef. „ 71,43; 71,51; 71,78	„ 6,65; 6,80; 6,66%

Ausser den beiden einbasischen aromatischen Säuren sind auch zwei einfache Fettsäuren vorhanden, die durch Abbau entstanden sind, nämlich Essigsäure und Ameisensäure.

Um sie nachzuweisen, wurde in besonderen Versuchen der wässrige Elektrolyt mit Soda alkalisiert und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Die Salzmasse, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und destilliert, gab in den ersten übergehenden Anteilen kräftige Reaktion auf Essigsäure durch Blaufärbung ihres basischen Lanthansalzes mit Jod¹⁾; andererseits war nach Reduktion mit Magnesiumpulver Formaldehyd durch Rotfärbung von fuchsinschweflicher Säure deutlich nachweisbar, wodurch das Vorliegen von Ameisensäure²⁾ belegt ist.

In der Oxydationsflüssigkeit stecken aber auch noch nicht-flüchtige zweibasische Säuren, von denen Methyl-terephthalsäure VII sicher erkannt wurde. Man findet sie wegen ihrer Schwerlöslichkeit im Bodensatz des Elektrolyten, neben Bleisulfat; beim Behandeln mit einer 30° warmen Natriumcarbonatlösung löst sich die Methyl-terephthalsäure auf und fällt dann beim Ansäuern aus.

Wenn man unmittelbar nach Beendigung der Elektrolyse die Pseudocumolschicht mit Sodalösung schüttelt, so färbt sich diese dunkelbraun und scheidet beim Zusatz von Salzsäure unter Eiskühlung ein braunes harzähnliches Gemisch aus, das bei der Behandlung mit Äther einen weiteren Teil Methyl-terephthalsäure in Form eines dunklen sandigen Pulvers hinterlässt; beim wiederholten Waschen mit Petroläther wird das Präparat bedeutend heller. Man krystallisiert aus Eisessig und sublimiert schliesslich im Vakuum, wodurch weisse Nadelchen vom Smp. 318—330^{0 3)} und von grosser Schwerlöslichkeit erhalten werden. Der Körper ist auch schwer verbrennbar und gibt erst beim Zumischen von Kupferoxydpulver brauchbare Kohlenstoffwerte.

3,931; 4,216 mg Subst. gaben 8,575; 9,205 mg CO₂ und 1,560; 1,695 mg H₂O
13,215 mg Subst. verbrauchten 1,441 cm³ 0,1-n. NaOH.

C ₉ H ₈ O ₄	Ber. C 59,98	H 4,48%	Äquiv.-Gew. 90,03
	Gef. „ 59,49; 59,55	„ 4,44; 4,50%	„ 91,7

Wenn man, wie oben bei den Xylylsäuren beschrieben wurde, den Elektrolyten einer längeren Destillation mit Wasserdampf unterwirft, und die im Kolben zurückbleibende Lösung nach Entfernung des Harzklumpens (s. u.) im Vakuum einengt, dann kräftig ansäuert und mit Äther extrahiert, so erhält man ein zunächst braunes amorphes Produkt, das nach Behandlung mit Tierkohle und nach dem Krystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther Kryställchen vom unscharfen Smp. 211—218⁰ liefert; es liegt möglicherweise Trimellitsäure VIII vor⁴⁾.

¹⁾ D. Krüger und E. Tschirch, B. 62, 2776 (1929).

²⁾ H. J. H. Fenton und H. A. Sitton, C. 1908, I, 1379.

³⁾ Fittig und Laubinger, A. 151, 269 (1869).

⁴⁾ Smp. 218⁰, Schreder, A. 172, 94 (1874); Rée, A. 233, 230 (1904).

5. Die Phenole und Chinone.

Der erwähnte harzähnliche Klumpen, der nach der Destillation mit Wasserdampf zurückbleibt und von dem auch ein Teil im zurückgewonnenen Pseudocumol steckt, ist in Natronlauge löslich und verrät dadurch seinen Phenolcharakter. Doch besteht das Harz aus einem kaum entwirrbaren Gemisch hochmolekularer Kondensationsprodukte. Der Ausgangsstoff ist aber das asymmetrische Xylenol IV, dessen Isolierung neben der von Toluchinon X auf folgende Weise gelingt.

Die abgehobene Pseudocumolschicht samt einem dem Elektrolyten mit Äther entzogenen Rest werden mit Wasserdampf destilliert. Das übergelassene Pseudocumol ist infolge der Gegenwart von Toluchinon X stark gelb; es wird mit einigen cm³ Eisessig und etwas Zinkstaub am Rückfluss erwärmt und entfärbt sich dabei im Verlauf einer Stunde. Nun wird von neuem mit Wasserdampf destilliert; dabei geht das asymmetrische Xylenol = 4-Oxy-1,3-dimethylbenzol IV über, während das nicht flüchtige Toluhydrochinon zurückbleibt.

Das Xylenol wird in Äther aufgenommen, durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung von Essigsäure befreit, und dann mit Natronlauge dem Äther entzogen; beim Ansäuern fällt es in Form hellgelber Tröpfchen von kresolartigem Geruch aus. In alkoholischer Lösung gibt es mit Eisen(III)chlorid eine dunkelolivgrüne Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser bläulich wird¹⁾.

Der Carbanilsäure-ester²⁾ des asymmetrischen Xylenols schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform + Petroläther bei 111,8—112,2°; weisse Nadeln.

4,045; 4,095 mg Subst. gaben 11,180; 11,305 mg CO₂ und 2,370; 2,445 mg H₂O
 4,890; 4,600 mg Subst. gaben 0,2651; 0,2504 cm³ N₂ (17°, 701 mm)
 C₁₅H₁₅O₂N Ber. C 74,65 H 6,27 N 5,81%
 Gef. „ 75,38; 75,29 „ 6,56; 6,68 „ 5,88; 5,91%

Das mit α -Naphthyl-isocyanat dargestellte α -Naphthyl-urethan des asymmetrischen Xylenols³⁾ = α -Naphthyl-carbamidsäure-m-xylenylester, C₁₆H₇·NH·COO·C₆H₃(CH₃)₂, seidenglänzende, fettig anzufühlende Schüppchen aus Chloroform + Petroläther, schmolz in Übereinstimmung mit der Literatur bei 135—136°.

Das beim Übertreiben des asymmetrischen m-Xylenols mit Wasserdampf zurückgebliebene Toluhydrochinon wurde durch Zusatz von Eisen(III)chlorid wieder zum Toluchinon X oxydiert und als solches mit Wasserdampf übergetrieben; die gelben Tröpfchen besaßen einen die Augen reizenden Geruch. Sie wurden durch Schwefeldioxyd ins Hydrochinon zurückverwandelt, das, aus Wasser

¹⁾ Jacobsen, B. 11, 24 (1878).

²⁾ W. Steinkopf und Th. Höpner, J. pr. [2] 113, 137 (1926).

³⁾ H. E. Freund, A. F. Wirtel, Am. Soc. 48, 1736 (1926), Smp. 134—135°.

unter Zusatz von etwas Natriumbilfit umkrystallisiert, bei 124,5° schmolz¹⁾. Er reduzierte Silbernitratlösung, erzeugte in Chlorkalklösung eine blaugrüne Färbung, die rasch braun wurde, und färbte sich mit Natronlauge vorübergehend blaugrün, dann dunkelbraun²⁾³⁾.

3,411; 4,271 mg Subst. gaben 8,445; 10,565 mg CO₂ und 2,015; 2,510 mg H₂O

C₇H₉O₂ Ber. C 67,71 H 6,50%
 Gef. „ 67,52; 67,48 „ 6,61; 6,57%

Die Einschlebung der Formel des 2,4-Dimethyl-chinols IX als Zwischenglied zwischen asymm. m-Xylenol und Toluchinon scheint uns durch die Untersuchungen von *Fr. Fichter* und *Jacques Meyer*⁴⁾ berechtigt, obschon wir das Chinol nicht gefasst haben. Jene Autoren erhielten übrigens als Endprodukt aus 2,4 Dimethyl-chinol p-Xylochinon, aber sie arbeiteten in stärker saurer, die Umlagerung des Chinols begünstigender Lösung.

6. Die Ausbeuten.

Die Ausbeute in allen bisher beschriebenen Stoffen ist mager; ein grosser Teil des Pseudocumols fällt dem Abbau zu Kohlendioxyd anheim, ein anderer Teil verflüchtigt sich während der mehrere Tage dauernden Elektrolyse. Durch Messung des entwickelten Kohlendioxyds, wobei der aus dem Netzmittel stammende Anteil berücksichtigt wurde, durch Titration der Essigsäure und der Ameisensäure, durch Bestimmung des unverändert entweichenden Pseudocumols am oberen Ende des Kühlers, wo die Elektrolyse aus der sonst gasdicht abgeschlossenen Apparatur entwichen, indem dort ein Waschfläschchen mit Nitriersäure angeschlossen wurde, gelang es, folgende Bilanz eines Oxydationsversuchs aufzustellen:

Pseudocumol angewandt	120 g
Pseudocumol zurückerhalten	82 g
Pseudocumol verbraucht	38 g
davon unverändert entwichen	8,8 g
Pseudocumol oxydiert	<u>29,2 g</u>

Nachgewiesene und bestimmte Produkte:

59,1 g CO ₂ , entsprechend	18,0 g Pseudocumol	
0,26 g Xylylaldehyde	}	entsprechend 3,2 g „
0,22 g Xylylsäuren		
0,225 g Methyl-terephthalsäure		
0,055 g Xylenol		
0,200 g Toluchinon		
2,5 g Harze		
3,3 g Essigsäure, entsprechend	6,6 g	„
0,27 g Ameisensäure, entsprechend	<u>0,7 g</u>	„
	<u>28,5 g</u>	„

¹⁾ R. H. C. Neville und A. Winther, B. 15, 2979 (1882), Smp. 124—125°.

²⁾ R. H. C. Neville und A. Winther, loc. cit.

³⁾ T. Kumagai, R. Wolfenstein, B. 41, 298 (1908).

⁴⁾ Helv. 8, 81 (1925).

Dazu ist noch zu bemerken, dass die Aldehydausbeute bei der gewöhnlichen Versuchsanordnung niedrig ausfällt, weil die Aldehyde an der Kathode zu Pinakonen reduziert werden, die dann im „Harz“ stecken bleiben und dadurch der Beobachtung und Messung entgehen. In der Tat liess sich die Ausbeute an Xylylaldehyden durch Anwendung eines Diaphragmas aufs Doppelte steigern, ohne dass die andern Produkte merklich abgenommen hätten.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, September 1936.

19. Elektrolyse von Mischungen von Propionaten mit Sulfaten und mit Perchloraten

von Fr. Fichter und Paul Sutter¹⁾.

(29. XII. 36.)

In einer Reihe von Veröffentlichungen²⁾ wurde dargelegt, dass bei der Elektrolyse von Mischungen fettsaurer Salze mit anorganischen Nitraten in annähernd neutraler Lösung an der Anode Alkyl-nitrate und Alken-dinitrate auftreten, wobei besonders die Bildung synthetischer Produkte mit, im Vergleich zum Kohlenwasserstoffrest der angewandten Fettsäure, vervielfachter Kohlenstoffatomzahl auffiel. Wir sind im Verlauf dieser Untersuchungen zum Schluss gekommen, dass die bei der Elektrolyse der fettsauren Salze auftretenden Alkene die Ausgangsstoffe der Nitratsynthese vorstellen; ebenso gelangten wir zur Überzeugung, dass der Salpetersäure dabei eine besondere Rolle zufällt³⁾.

Diese Anschauungen finden nun eine willkommene Stütze durch eine Abhandlung von *Valter Öhman*⁴⁾, der durch Einleiten von fertigem Äthylen an die Platinanode eines mit Salpetersäure beschickten Elektrolysierapparates, genau wie wir bei der Propionat-Nitrat-Mischelektrolyse, Äthylenglykol-dinitrat und Tetramethylenglykol-dinitrat (nach *Öhman* „Di-äthylen-dinitrat“) erhielt. *Öhman's* Versuchsanordnung weicht insofern von der unsrigen ab, als sein Elektrolyt möglichst arm ist an Wasser; er besteht z.B. aus einer Lösung von Calciumnitrat in Eisessig und viel Aceton, das als gutes Lösungsmittel für Äthylen die Ausbeute wesentlich verbessert. Ein weiterer Unterschied liegt in der Natur der Produkte: *Öhman* fand weder

¹⁾ Auszug aus der Diss. *Paul Sutter*, Basel 1937.

²⁾ *Helv.* **18**, 18, 549, 1005 (1935); **19**, 597, 880 (1936).

³⁾ Vgl. *Helv.* **19**, 605/606, 887/888 (1936).

⁴⁾ *Z. El. Ch.* **42**, 862 (1936); vgl. *Nitroglycerin Aktiefolaget*, F. P. 800 944 vom 11. V. 1936, ausgel. 22. VII. 1936.