

47. Elektrolyse der 2,4-Dimethyl-benzoesäure zusammen mit ihrem Natriumsalz in Methylalkohol

von Fr. Fichter, Hans Stenzl und Erwin Beglinger.

(I. II. 38.)

1. Einleitung.

Während Benzoatlösungen der Elektrolyse grossen Widerstand entgegensetzen durch Bildung von unlöslichen Überzügen an der Anode, selbst in methylalkoholischer Lösung¹⁾, gelang es *Fr. Fichter* und *R. E. Meyer* unter Verwendung der in den reaktionsfähigen Stellen des Benzolkerns substituierten 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure eine regelmässige Elektrolyse durchzuführen²⁾. Dabei trat freilich keine *Kolbe'sche* Kohlenwasserstoffsynthese ein, sondern, ausser der Bildung kleiner Mengen des Stammkohlenwasserstoffs 1,3-Dimethyl-5-tert. butyl-benzol, die an die Entstehung von Methan³⁾ bei der Acetatelektrolyse erinnert, eine Oxydation in der Seitenkette, trotz der Anwendung von absolutem Methylalkohol als Lösungsmittel, unter Bildung des Methylesters der 6-Methyl-4-tert. butyl-1,2-phtalsäure.

Wir prüften nun zwei weitere alkylierte Benzoensäuren auf ihr Verhalten an der Anode, nämlich die Mesitylensäure (3,5-Dimethyl-benzoesäure) und die *m*-Xylylsäure⁴⁾ (2,4-Dimethyl-benzoesäure). Dabei zeigte sich die Mesitylensäure, in welcher die Ortho- und Parastellen zur Carboxylgruppe unbesetzt sind, genau so ungebärdig wie die Benzoensäure, indem fast unmittelbar nach Stromschluss die Anode durch unlösliche Überzüge isoliert wurde. Besser gelang der Versuch mit der 2,4-Dimethyl-benzoesäure, die, zusammen mit ihrem Natriumsalz in absolutem Methylalkohol gelöst, an Platinanoden elektrolysiert wurde.

2. Bestimmung des entwickelten Kohlendioxyds.

Das sicherste Kennzeichen einer regelmässigen Elektrolyse organischer Säuren ist die Kohlendioxydentwicklung, die im Falle der *Kolbe'schen* Synthese das Maximum von 1 CO₂ auf 1 Faraday erreicht.

1,72 g 2,4-dimethyl-benzoesaures Natrium und 1,5 g 2,4-Dimethyl-benzoesäure (je 0,01 Mol) wurden in 10 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst an einer Platinanode

¹⁾ *J. Salauze*, vgl. Bl. [5] I, 1606 (1934).

²⁾ *Helv.* 17, 535 (1934).

³⁾ *O. J. Walker* und *S. N. Shukla*, *Faraday* 27, 35 (1931).

⁴⁾ Dargestellt aus *m*-Xylidin in Anlehnung an die Angaben von *W. Birukow*, *A.* 240, 286 (1887); *B.* 20, 871 (1887).

von 2 cm² Oberfläche elektrolysiert. Kathode war eine Kupferdrahtspirale; die Temperatur wurde durch Kühlung mit Wasser auf 25° gehalten. Anodische Stromdichte 0,25 Amp./cm².

g Cu im Coulombmeter	Ampère-Minuten	CO ₂ gefunden	CO ₂ ber. für Kolbe	Stromausbeute
0,403	20,4	0,044	0,558	7,9 %
0,685	34,6	0,057	0,946	6,02%

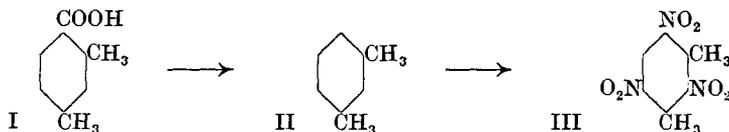
Die Stromausbeute erreicht also nicht einmal den zehnten Teil der für eine Kolbe'sche Synthese berechneten; in der Tat ergab auch die sorgfältige Untersuchung der Produkte, dass keine Elektrolyse eingetreten war.

3. Präparative Versuche; m-Xylol, 4-Methyl-phtalid.

30 g 2,4-Dimethyl-benzoessäure I (0,2 Val) wurden in 100 cm³ n. Natriummethylat (0,1 Val) gelöst und dadurch zur Hälfte neutralisiert. Nun wurde an einer Platinanode von 1 cm² Oberfläche mit 0,5 Amp. Stromstärke elektrolysiert, während die Temperatur des Elektrolyten durch äussere Wasserkühlung auf 35—40° gehalten wurde. Um das Ansetzen schwer löslicher Elektrolysenprodukte an der Anode zu verhindern, wurde das ganze Gefäss durch einen mit Exzenter versehenen Rührmotor in rüttelnder Bewegung gehalten. Die Kathode war ein spiralgewundener Kupferdraht; ein Diaphragma ist unnötig. Nach Anwendung von 36 Ampère-Stunden (die Stromstärke steigt im Verlauf des Versuchs auf 1,2 Amp. an) wurde unterbrochen und der stark gebräunte Elektrolyt auf dem Wasserbad von Methylalkohol befreit.

Mit dem Methylalkohol geht etwas m-Xylol II über. Beim Eingiessen des abdestillierten Methylalkohols in gesättigte Calciumchloridlösung scheidet sich das Xylol als Trübung aus; es wurde mit Äther herausgeholt, die ätherische Lösung mit Calciumchloridlösung von Methylalkohol befreit und schliesslich der Äther bei höchstens 60° verjagt. Die wenigen Tropfen Xylol wurden auf dem Wasserbad mit Nitriersäure behandelt und so in 2,4,6-Trinitro-1,3-dimethyl-benzol III vom Smp. 182° übergeführt¹⁾ und durch den unveränderten Mischschmelzpunkt mit einem aus käuflichem m-Xylol bereiteten Trinitro-m-xylol charakterisiert.

Die Bildung von m-Xylol bei der Elektrolyse der 2,4-Dimethylbenzoessäure = m-Xylylsäure entspricht



völlig der Bildung von 1,3-Dimethyl-5-tert. butyl-benzol bei der Elektrolyse von 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoessäure, oder der von allerdings sehr untergeordneten Mengen Benzol bei der Elektrolyse der Benzoessäure²⁾. Ob man diese Bildung des Stammkohlenwasser-

¹⁾ W. Tilden, Soc. 45, 416 (1884).

²⁾ Fr. Fichter und R. E. Meyer, Helv. 17, 541 (1934).

stoffs aus den aromatischen Säuren als einen Anhaltspunkt für die intermediäre Entstehung von Persäuren auffassen darf, wie die Methanbildung bei der Acetatelektrolyse¹⁾, lässt sich heute noch nicht überblicken.

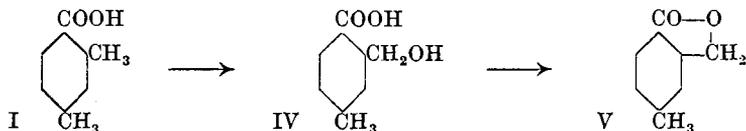
Der nach dem Abdestillieren des Methylalkohols verbleibende ölige Rückstand wurde durch Behandlung mit 2-n. Ammoniak in einen neutralen und einen sauren Anteil getrennt.

Neutraler Anteil. Das Öl (11 g) gab nach längerem Stehen 1 g eines krystallisierten farblosen Körpers, der, aus Äther-Petroläther mehrfach umkrystallisiert, schliesslich bei 119° schmolz.

4,180;4,170 mg Subst. gaben 11,180;11,135 mg CO₂ und 2,075;2,105 mg H₂O
 C₉H₈O₂ Ber. C 72,94 H 5,45%
 Gef. „ 72,94; 72,83 „ 5,55; 5,65%

Die Elementaranalyse, der Schmelzpunkt und der neutrale Charakter beweisen, dass das 5-Methyl-phtalid²⁾ V vorliegt, das *F. Mayer, W. Schäfer* und *S. Rosenbach*³⁾ aus der 1-Methyl-4-aminobenzol-3-carbonsäure gewonnen haben.

Die Entstehung des 5-Methyl-phtalids bei der Elektrolyse der 2,4-Dimethyl-benzoesäure beruht auf einer echten Elektro-oxydation, unter Sauerstoffzufuhr. Dasselbe Phtalid



entsteht, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugten, auch durch Oxydation einer wässrigen Lösung von 2,4-dimethyl-benzoesäurem Natrium mit Kaliumpersulfat, ganz analog den Oxydationsversuchen von *C. Fischer* und *R. Wolfenstein*⁴⁾ an der o-Toluylsäure. Bei beiden Oxydationsmethoden macht die Reaktion schon bei der Einführung eines Sauerstoffatoms in das Methyl halt; das erinnert an das Verhalten des o-Nitro-toluols bei der elektrochemischen und bei der biochemischen Oxydation⁵⁾ und ist vielleicht dem Einfluss der negativen Substituenten —COOH bzw. —NO₂ in o-Stellung zur Methylgruppe zuzuschreiben.

Als Lacton lässt sich das 5-Methyl-phtalid durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge zur 2¹-Oxy-2,4-dimethyl-benzoesäure IV aufspalten. Man verdünnt die Verseifungsflüssigkeit, verjagt den Alkohol und säuert mit Salzsäure an. Die Oxysäure kommt in Krystallflitterchen heraus, die, aus Äther-Petroläther krystallisiert,

¹⁾ *Fr. Fichter*, Bl. [5] 1, 1601ff. (1934).

²⁾ Stellungsbezeichnung vgl. *Beilstein* IV. Aufl., 17, 310.

³⁾ *Arch. Pharm.* 267, 571 (1929).

⁴⁾ *B.* 37, 3220 (1904).

⁵⁾ *Fr. Fichter*, *Trans. Am. El. Chem. Soc.* 45, 122 (1924); *Z. El. Ch.* 27, 487 (1921).

bei raschem Erhitzen den Smp. 130° zeigen. Bei langsamem Erhitzen tritt schon bei 118° Schmelzen ein, unter Umwandlung in das 5-Methyl-phtalid.

3,869;3,880 mg Subst. gaben 9,260;9,315 mg CO₂ und 2,125;2,065 mg H₂O
 $C_9H_{10}O_3$ Ber. C 65,03 H 6,07%
 Gef. „ 65,27; 65,47 „ 6,14; 5,95%

Im flüssig gebliebenen Teil der neutralen Stoffe sind Methyl-ester vorhanden, die im Verlauf der Elektrolyse entstanden waren; sie wurden durch Erwärmen mit 20-proz. alkoholischer Kalilauge verseift.

Nach Abdestillieren des Alkohols wurde mit Wasser verdünnt und mit Kohlendioxyd gesättigt; dadurch fielen Öltröpfchen aus (< 0,5 g), die intensiv nach asymm. m-Xylenol VI rochen. Eine eindeutige Charakterisierung gelang nicht.

Die Lösung wurde nun mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen und die so erhaltenen Säuren (7,5 g) 20 Minuten auf 130° erhitzt, um aus allfällig vorhandener 2¹-Oxy-2,4-dimethylbenzoesäure das Lacton zu gewinnen. In der Tat wurde davon noch 1 g erhalten.

Die nicht ins Lacton übergegangenen Säuren waren amorph und nur teilweise in Äther löslich, s. u.

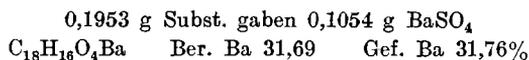
Saurer Anteil. Die bei der Abtrennung der neutralen Stoffe erhaltene ammoniakalische Lösung lieferte nach dem Ansäuern und Ausziehen mit Äther 10 g Säuren, aus denen durch 20 Minuten langes Erhitzen auf 120° nochmals 1,4 g 5-Methyl-phtalid gewonnen wurden. Der Rest war amorph und wurde nicht weiter untersucht.

4. 3,3'-Dimethyl-dibenzyl-dicarbonensäure-(6,6').

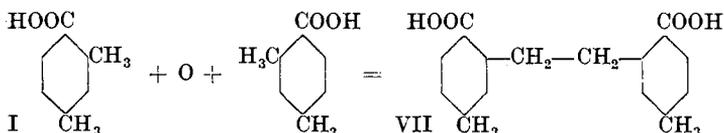
Wendet man unter Zugrundelegung derselben Menge von 2,4-Dimethyl-benzoesäure (30 g) und n. Natriummethylatlösung (100 cm³) zur Elektrolyse nur 9 Ampère-Stunden, also nur $\frac{1}{4}$ der für den vorigen Versuch beschriebenen Strommenge an, so erhält man ausser 0,8 g 5-Methyl-phtalid auch krystallisierbare Säuren. Die nach der Abtrennung der Neutralkörper mit überschüssiger Sodalösung sich ergebende alkalische Lösung wurde unter viel Äther angesäuert, wobei sich bis auf etwa 1 g eines dunkeln amorphen Produktes alles in Äther löste. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und etwas eingeeengt. Nach einiger Zeit krystallisierten kleine Drusen aus, die, nach Waschen mit Chloroform wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert, einen farblosen Krystallsand lieferten, der in Wasser praktisch unlöslich, in Äther, Eisessig, Chloroform und Alkohol schwerlöslich ist und bei 284° schmilzt.

3,343;3,352 mg Subst. gaben 8,925;8,930 mg CO₂ und 1,890;1,850 mg H₂O
 $C_{18}H_{18}O_4$ Ber. C 72,45 H 6,08%
 Gef. „ 72,81; 72,66 „ 6,32; 6,03%

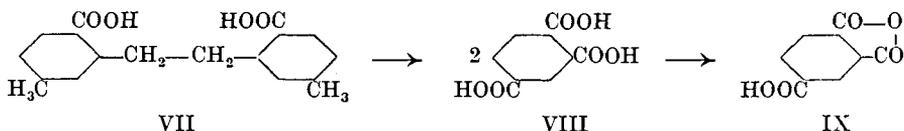
Aus der wässrigen Lösung des Ammoniums Salzes fällt Bariumchlorid ein schwerlösliches Bariumsalz in Blättchen.



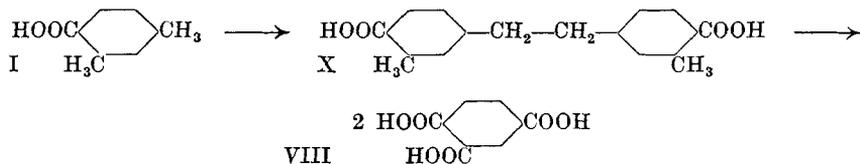
Aus den Analysen und aus dem Verhalten ziehen wir den Schluss, dass auch hier ein Oxydationsprodukt vorliegt, entstanden durch Zusammenschweissen zweier Molekeln unter Wegoxydation von Wasserstoff, also die 3, 3'-Dimethyl-dibenzyl-dicarbonssäure-(6, 6') VII



Zum Beweis der Konstitution oxydierten wir die Säure in Soda-lösung mit Kaliumpermanganat auf dem Wasserbad. Dadurch ge-wannen wir (neben einer über 300° schmelzenden in Wasser praktisch unlöslichen Säure (Isophthalsäure?)) Trimellitsäure VIII vom Smp. 218°¹⁾, am besten aus Aceton-Benzol krystallisierend. Im Vakuum auf 220° erhitzt sublimiert die Trimellitsäure in Form ihres Anhydrids IX vom Smp. 163°²⁾.



Hätte die elektrochemische Oxydation die Verknüpfung der Molekeln durch Ver-mittlung der paraständigen Methylgruppen der 2,4-Dimethyl-benzoessäure veranlasst, unter Bildung von X, so wäre freilich bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ebenfalls



Trimellitsäure entstanden. Gegen die Formel X spricht aber der Umstand, dass die von C. Fischer und R. Wolfenstein aus p-Toluylsäure mit Persulfat erhaltene Dibenzyl-p-dicarbonssäure³⁾ fast unlöslich und sozusagen amorph ist, und dass sie ein viel schwerer lösliches Bariumsalz liefert als unsere Säure, während das Verhalten der hier vorliegenden 3,3'-Dimethyl-dibenzyl-dicarbonssäure-(6,6') demjenigen der Dibenzyl-di-o-carbonsäure, die C. Fischer und R. Wolfenstein⁴⁾ aus o-Toluylsäure gewonnen haben, ähnelt.

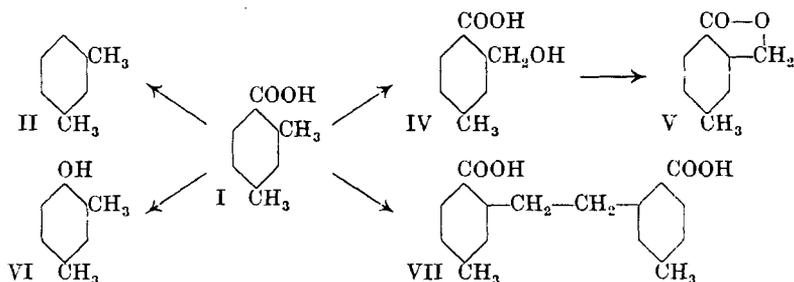
1) A. Réé, A. 233, 230 (1886).
 2) W. Schultze, A. 359, 142 (1908).
 3) loc. cit. S. 3216, 3217.
 4) loc. cit. S. 3218.

Wir erwähnten im 3. Abschnitt Versuche zur Oxydation von 2,4-Dimethyl-benzoessäure mit Kaliumpersulfat. Dabei erhielten wir nicht bloss 5-Methyl-phtalid, sondern auch 3,3'-Dimethyl-dibenzyl-dicarbonsäure-(6,6'), so dass also voller Parallelismus der beiden Oxydationsmethoden besteht.

Aus den Mutterlagen der 3,3'-Dimethyl-dibenzyl-dicarbonsäure-(6,6') konnten wir, ausser unangegriffener 2,4-Dimethyl-benzoessäure, nur noch amorphe Säuren isolieren. Sie sind, wie bei den längern Elektrolysen, durch Weiteroxydation der 3,3'-Dimethyl-dibenzyl-dicarbonsäure-(6,6') entstanden, wobei vielleicht eine ätherartige Verknüpfung von je zwei Molekeln unter Einschieben von Sauerstoff zwischen die unbeanspruchten Methylgruppen eintritt. Derartige höhermolekulare Produkte einer weitergehenden Oxydation haben auch *C. Fischer* und *R. Wolfenstein* bei der p-Toluylsäure beobachtet.

5. Zusammenfassung.

Die Elektrolyse der 2,4-Dimethyl-benzoessäure neben ihrem Natriumsalz in absolut methylalkoholischer Lösung verläuft der Hauptsache nach als Oxydation



unter Bildung von 5-Methyl-phtalid und 3,3'-Dimethyl-dibenzyl-dicarbonsäure-(6,6'). Daneben entsteht der Stammkohlenwasserstoff m-Xylol in untergeordneter und das entsprechende asymmetrische m-Xylenol in noch geringerer Ausbeute. Die Oxydation mit Kaliumpersulfat liefert, mit Ausnahme von Xylol und Xylenol, dieselben Stoffe.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie,
Januar 1938.