

## Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen IV<sup>1)</sup>. o-Xylol

von Fr. Fichter und Max Rinderspacher.

(6. XII. 26.)

### 1. Oxydation des o-Xylols in wässrig-schwefelsaurer Emulsion.

o-Xylol ist zum erstenmal von H. D. Law und F. M. Perkin<sup>2)</sup> der Oxydation in Aceton-Schwefelsäure an Platinanoden unterworfen worden, und lieferte durch Angriff der Seitenkette o-Toluylaldehyd mit 30—35 % Ausbeute.

Wenn man den Kohlenwasserstoff einfach in verdünnter Schwefelsäure emulgiert und bei Zimmertemperatur an Bleidioxidanoden elektro-oxydiert, so wird er infolge seiner Schwerlöslichkeit nur wenig angegriffen; besser gelingt der Versuch in der Wärme, doch sind auch dann die Stromausbeuten gering, indem viel Sauerstoff unausgenutzt entweicht; aber die Produkte erweisen sich als viel mannigfaltiger, als die ältern Angaben vermuten lassen.

Da wir beobachteten, dass unter den Kernoxydationsprodukten auch Abkömmlinge des m-Xylols vorkommen, haben wir das käufliche o-Xylol stets durch Überführung in die Sulfosäure<sup>3)</sup> und Umkrystallisieren ihres Natriumsalzes gereinigt, worauf durch Erhitzen mit konz. Salzsäure der Kohlenwasserstoff regeneriert wurde.

Der Elektrolyt bestand aus 53 gr o-Xylol (0,5 Mol) in 300 cm<sup>3</sup> 2-n. Schwefelsäure und wurde im verschliessbaren, mit Rückflusskühler versehenen voroxydierten Bleigefäss mit 0,008 Amp./cm<sup>2</sup> anodischer Stromdichte oxydiert, während die Bleikathode mit ihrer kleinen Tonzelle voll 5-n. Schwefelsäure zusammen als Rührer wirkte und das Ganze durch ein Wasserbad mit elektrischer Heizung auf 90° erhalten wurde.

Die aus dem Elektrolyten mit Äther extrahierte Mischung von Stoffen wird nach Entfernung des Äthers mit wenig Wasser versetzt, mit Schwefeldioxyd gesättigt und im Druckfläschchen im Wasserbad erhitzt. Hierauf wird mit Wasserdampf destilliert, und aus dem Destillat nach Extraktion mit Äther durch konz. Natriumbisulfittlösung der o-Toluylaldehyd (Formel II) herausgeholt, der durch seinen Sdp. von 200° und durch den Smp. 49° seines Oxims<sup>4)</sup> charakterisiert wurde.

Die vom Aldehyd befreite ätherische Lösung enthält das unangegriffene o-Xylol; sie wurde mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, um ihr saure Stoffe zu entziehen. Aus der gewonnenen alkalischen Lösung fällt Kohlendioxyd Tröpfchen von o-Xylenol = 1,2-Dimethyl-4-phenol (IV), dessen Tribromderivat, etwas gelbliche Nadelchen

<sup>1)</sup> I, Helv. **8**, 74 (1925); II, **8**, 285 (1925); III, **9**, 1097 (1926).

<sup>2)</sup> Ch. N. **92**, 66 (1905); Soc. **91**, 258 (1907).

<sup>3)</sup> O. Jacobsen, B. **10**, 1009 (1877); Jic. Lewinstein, B. **17**, 444 (1884).

<sup>4)</sup> Dollfuss, B. **25**, 1921 (1892).

aus Alkohol, in Übereinstimmung mit den Angaben von *Jacobsen*<sup>1)</sup> und von *Auwers* und *Rapp*<sup>2)</sup> bei 169° schmolz. Nach Entfernung des o-Xylenols mit Äther wurde die Bicarbonatlösung mit Salzsäure angesäuert und so o-Toluylsäure (III) vom Smp. 104°<sup>3)</sup> gewonnen.

Nach dem Destillieren mit Wasserdampf bleibt im Kolben eine wässrige Lösung mit einer spröden, harzartigen Masse, die auf dem Filter gesammelt, in Äther gelöst und nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert wird. Unter 12 mm geht von 180—240° eine bräunliche, zähe, wie Kolophonium erstarrende Masse über, die sich in Natronlauge restlos auflöst; wir betrachten sie deshalb als Di-o-xylenol (IX), das aber mit Isomeren oder mit höhermolekularen ähnlichen Körpern vermischt und mit deren während der Destillation entstandenen Zersetzungsprodukten verunreinigt ist; wir konnten es bis jetzt nicht krystallisiert gewinnen.

Das Filtrat von Di-o-xylenol enthält zwei Hydrochinone; sie werden durch Zusatz von Ferrichlorid und verdünnter Schwefelsäure in die Chinone verwandelt und mit Wasserdampf übergetrieben. Eine direkte Trennung der Chinone ist uns nicht geglückt; aber nach der Behandlung mit Brom liessen sich, wenigstens bei Versuchen mit langer Elektrolysendauer, durch Umkrystallisieren aus Alkohol, zwei bromierte Chinone trennen.

Das schwerer lösliche, reichlicher vorhandene bildet goldgelbe Blättchen vom Smp. 234° und ist identisch mit Tribrom-toluchinon<sup>4)</sup> (VIa).

0,1724 gr Subst. gaben 0,2694 gr AgBr

$C_7H_3O_2Br_3$  Ber. Br 66,82%

Gef. „ 66,50%

Der leichter lösliche Stoff besteht ebenfalls aus goldgelben Blättchen, schmilzt bei 174° und ist identisch mit dem Dibrom-m-xylochinon (VIIIa) von *O. Jacobsen*<sup>5)</sup>, dessen Smp. zu 176° (korr.) angegeben wird.

0,1588 gr Subst. gaben 0,2024 gr AgBr

$C_8H_6O_2Br_2$  Ber. Br 54,38%

Gef. „ 54,24%

Die Oxydation des o-Xylols hat demnach nebeneinander Tolu-chinon (VI) und m-Xylochinon (VIII) ergeben. Es sei hier nochmals betont, dass unser o-Xylol sorgfältig gereinigt und von Isomeren befreit war. Ein allfälliger Gehalt an m-Xylol könnte übrigens die Entstehung von m-Xylochinon nicht erklären, weil m-Xylol bei der anodischen Oxydation neben Toluchinon nur p-Xylochinon liefert<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> B. **11**, 28 (1878).

<sup>2)</sup> A. **302**, 160 (1898).

<sup>3)</sup> *R. Fittig* und *O. Bieber*, A. **156**, 242 (1871).

<sup>4)</sup> *F. Canzoneri*, *G. Spica*, G. **12**, 469 (1882); Smp. 235°.

<sup>5)</sup> A. **195**, 273 (1879).

<sup>6)</sup> *Fr. Fichter* und *Jacques Meyer*, Helv. **8**, 74 (1925).

Wir geben in Tabelle 1 eine Übersicht der Stoffausbeuten bei verschiedenen Strommengen. Versuche mit Acetonzusatz geben etwas mehr Aldehyd, aber weniger Chinone.

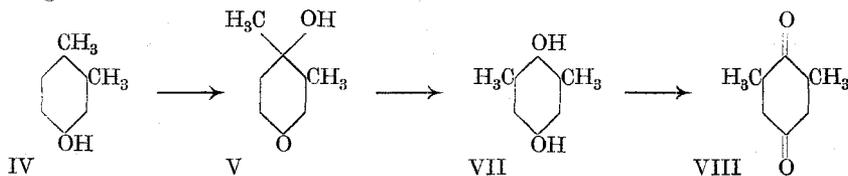
**Tabelle 1.**

Strom- menge Amp.-Std.	o-Xylol- verbr.		o-Toluy- aldehyd		o-Toluy- säure		o-Xylenol		Di-xyle- nole		Tolu- chinon		m-Xylo- chinon	
	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%
10	2	0,4	17,7	0,2	7,7	Spur		1	44,2	0,3	12,2	—	1)	
20	4	1,0	22,0	0,5	9,7	Spur		1,5	33,1	0,6	13,2	—	1)	
30	9	2,4	23,5	1,0	8,6	0,2	1,9	4,0	39,2	0,9	8,8	—	1)	
40	12	3,0	22,0	1,3	8,4	0,8	5,8	6,0	44,1	1,0	7,3	0,2	1,3	

### 2. Oxydation von o-Xylenol an Bleidioxydanoden.

Um die Entstehung des m-Xylochinons aus o-Xylol aufzuklären, wählten wir als neuen Ausgangspunkt das o-Xylenol = 1,2-Dimethyl-4-phenol<sup>2)</sup>, denn bei den homologen Phenolen tritt ausschliesslich Kernoxydation ohne Seitenkettenoxydation ein, so dass die uns interessierende Chinonbildung nun reichlicher erfolgen konnte. Um das in der wässrigen Schwefelsäure fast unlösliche und erst bei 61° schmelzende o-Xylenol der Oxydation leichter zugänglich zu machen, wurde es durch Zusatz der dreifachen Menge o-Xylol verflüssigt. Das o-Xylol als Lösungsmittel bietet den Vorteil, dass es nur schwer angegriffen wird und dass es bei allfälliger Oxydation keine wesensfremden Stoffe einschleppt.

Die Bildung von m-Xylochinon aus o-Xylol lässt sich am einfachsten verstehen auf Grund der Annahme, es bilde sich in erster Linie das 3,4-Dimethyl-chinol<sup>3)</sup> (V), das beim Erwärmen mit Säuren, also im Verlauf der Elektrolyse oder der Aufarbeitung, wie alle Chinole sich umlagert zum isomeren m-Xylohydrochinon (VII), welches seinerseits mit Ferrisalzen m-Xylochinon (VIII) liefern muss; so gelangen wir anstandslos aus der o-Reihe in die m-Reihe:



Diese Hypothese bietet nun eine Methode zur Trennung von Tolu- chinon und von m-Xylochinon, die bedeutend mehr leistet, als die Krystallisation der Bromchinone.

<sup>1)</sup> Trennung vom Tolu- chinon unmöglich.

<sup>2)</sup> Wir stellten das Präparat durch Kalischmelze aus dem Natriumsalz der o-Xylol- sulfosäure nach O. Jacobsen her.

<sup>3)</sup> E. Bamberger und L. Blangey, B. **36**, 1626 (1903); A. **384**, 284, 317 (1911).

6,1 gr o-Xylenol, gelöst in 20 gr o-Xylol, wurden in 300 cm<sup>3</sup> n. Schwefelsäure emulgiert und bei 20° im Bleigefäss mit der anodischen Stromdichte 0,0066 Amp./cm<sup>2</sup> oxydiert. Man zieht nun viermal mit wenig Äther aus, wodurch das unveränderte o-Xylenol, das o-Xylol, die Di-xylenole und das Toluchinon extrahiert werden, während das 3,4-Dimethylchinol, das wie alle Chinole in Äther schwer löslich ist, zurückbleibt. Die Ätherschicht wird mit Schwefeldioxyd reduziert und mit Wasserdampf destilliert; in die Vorlage gehen o-Xylol und o-Xylenol, zurück bleiben Toluhydrochinon (gelöst) und die Di-xylenole (als Harz am Boden).

Die wässrige Lösung mit dem 3,4-Dimethylchinol wird hierauf ihrerseits ebenfalls mit Wasserdampf destilliert, wobei die Umlagerung des Chinols eintritt, und ausserdem die letzten Reste von o-Xylol, o-Xylenol und Toluchinon verflüchtigt werden. Dann gibt man Ferrichlorid zu und setzt die Destillation mit Wasserdampf fort, wodurch m-Xylohydrochinon zu m-Xylochinon oxydiert und dieses übergetrieben wird. Aus dem Destillat mit Äther extrahiert, bildet es gelbe Krystalle<sup>1)</sup> vom Smp. 72—73° und gibt mit Brom das oben beschriebene Dibrom-m-Xylochinon vom Smp. 174°.

Tabelle 2.

Strommenge Amp.-Min.	o-Xylenol verbraucht gr	Di-xylenol		Toluchinon		m-Xylochinon	
		gr	%	gr	%	gr	%
200	4	2,7	67,5	0,8	17,6	0,23	5,1
300	5,5	3,6	65,4	1,2	19,2	0,27	4,4

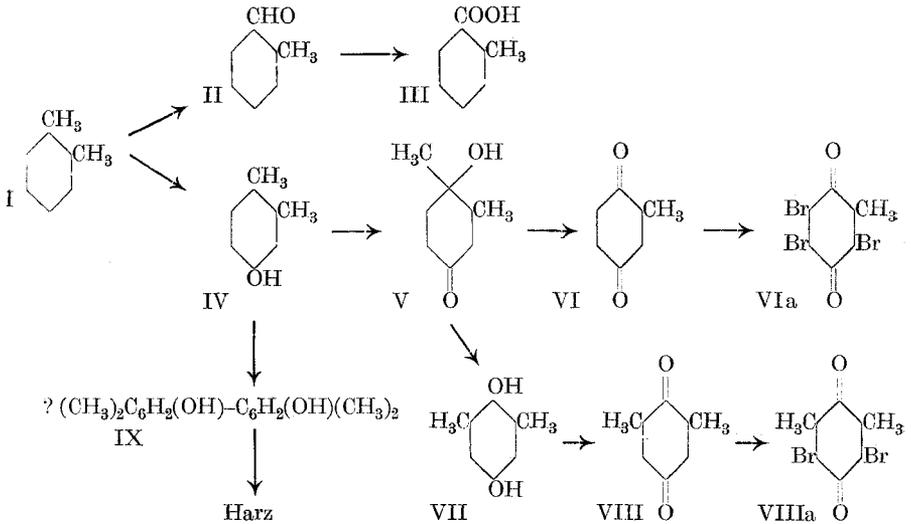
Die Ausbeute an m-Xylochinon bezw. an 3,4-Dimethylchinol ist klein, sie wird mit abnehmender Stromdichte etwas besser:

Tabelle 3.

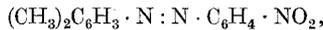
Stromdichte Amp./cm <sup>2</sup>	Strommenge Amp.-Min.	o-Xylenol verbraucht gr	Di-xylenol		Toluchinon		m-Xylochinon	
			gr	%	gr	%	gr	%
0,35	200	5,0	3,8	76,0	0,8	16,0	Spur	
0,035	200	4,0	2,8	70,0	1,2	30,0	0,1	2,2
0,0035	200	3,5	2,5	71,4	0,8	22,8	0,25	6,4

Man bekommt deutlich den Eindruck, dass bei intensiver Oxydationswirkung (höherer Stromdichte) sich das Toluchinon auf Kosten des m-Xylochinons vermehrt, indem offenbar das 3,4-Dimethylchinol durch Oxydation eine Methylgruppe verliert. Demgemäss bedingt auch der Ersatz der Bleidioxydanode durch eine Platinanode eine Verminderung der Ausbeute an m-Xylochinon. Im folgenden Schema über den Verlauf der anodischen Oxydation des o-Xylols haben wir die Formeln des Chinols und des Toluchinons in entsprechendem Sinne verknüpft:

<sup>1)</sup> F. Noelting und Th. Baumann, B. 18, 1151 (1885).



Wir versuchten zum Schluss noch einen direkten Beweis für die intermediäre Bildung des 3,4-Dimethyl-chinols zu erbringen. Das 3,4-Dimethyl-chinol ist von seinen Entdeckern *E. Bamberger* und *L. Blangey*<sup>1)</sup> aus Toluchinon synthetisch mit Methylmagnesiumjodid dargestellt worden; sie erhielten es in Form eines dunkeln Öls, das nicht krystallisierte, das aber mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid die Chinolreaktion (Reduktion zum entsprechenden Phenol) und mit p-Nitro-phenyl-hydrazin einen Azokörper der Formel



hell orange-rote Nadelchen vom Smp. 135,5°, ergab. Die Umlagerung des Chinols beim Kochen mit verdünnter Säure haben *Bamberger* und *Blangey* nicht durchgeführt.

Wir wiederholten nun den letzten Versuch der Tabelle 2 mit der Abänderung, dass nach Entfernung der in Äther leicht löslichen Stoffe (o-Xylol, o-Xylenol, Di-xylenol, Toluchinon) das Chinol durch erneutes, zwanzigmaliges gründliches Extrahieren mit Äther als dickflüssiges dunkles Öl isoliert wurde. Es gab dann sowohl die Chinolreaktion mit Zinkstaub als den Azokörper vom Smp. 135°.

In einem weitem Versuch wurde das Chinol durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure umgelagert und das entstandene m-Xylohydrochinon<sup>2)</sup> vom Smp. 150°, nach dem Umkrystallisieren aus Toluol, analysiert.

0,1630 gr Subst. gaben 0,4175 gr CO<sub>2</sub> und 0,1095 gr H<sub>2</sub>O

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$     Ber. C 69,53    H 7,30%  
                   Gef. „ 69,85    „ 7,52%

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> B. 18, 1151, 2679 (1885).

Endlich haben wir noch das Bromierungsprodukt aus elektrochemisch gewonnenem m-Xylochinon verglichen mit einem Präparat von Dibrom-m-xylochinon, zu dessen Darstellung eine nach *E. Noeltin* und *Th. Baumann*<sup>1)</sup> aus Mesidin bereitete Probe von m-Xylochinordiente, und beide völlig identisch befunden.

Für die Ausführung dieser Versuche hat uns die *Kommission zum Aluminium-Fond Neuhausen* Mittel zur Verfügung gestellt, wofür wir den wärmsten Dank auch hier aussprechen möchten.

Basel, Anstalt für Anorg. Chemie, Oktober 1926.

## Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen V<sup>2)</sup>.

### Äthylbenzol

von **Kashichi Ono.**

(6. XII. 26.)

*H. D. Law* und *F. M. Perkin*<sup>3)</sup> erhielten bei der elektrochemischen Oxydation von Äthylbenzol in Aceton-Schwefelsäure an Platinanode Benzaldehyd, Methyl-phenyl-carbinol  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ , und ein nicht näher untersuchtes Produkt, in dem der primäre Phenyl-äthylalkohol  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$  vermutet wurde. Bei einer Nachprüfung und Ergänzung jener Arbeit<sup>4)</sup> studierte ich zuerst den Verlauf der elektrochemischen Oxydation ohne Anwendung eines organischen Lösungsmittels.

#### 1. Elektrochemische Oxydation einer Emulsion von Äthylbenzol in verdünnter Schwefelsäure.

43 gr Äthylbenzol<sup>5)</sup> (Formel I, siehe Formel-Schema am Schluss) wurden durch einen Zinnrührer, der gleichzeitig als Kathode diente, in 450 cm<sup>3</sup> n. Schwefelsäure fein suspendiert und (ohne Diaphragma) in einem elektrolytisch voroxydierten, als Anode wirkenden Bleitopf, mit 0,00686 Amp./cm<sup>2</sup> Stromdichte und einer Strommenge von 4 Farad/Mol. bei 70° (Thermostat mit elektrischer Heizung) oxydiert.

Nach Beendigung des Versuchs wird der gelb bis braun gefärbte Elektrolyt zur Aufarbeitung vom überstehenden Äthylbenzol getrennt. Durch Schütteln mit gesättigter Natriumbisulfidlösung wurden aus der Äthylbenzolschicht zunächst Benzaldehyd (IV) und Acetophenon (III) isoliert. Das vom Aldehyd und Keton befreite Äthyl

<sup>1)</sup> B. **18**, 1151, 2679 (1885.)

<sup>2)</sup> III, Helv. **9**, 1097 (1926); IV, siehe vorstehend.

<sup>3)</sup> Ch. N. **92**, 66 (1905).

<sup>4)</sup> Für die Anregung zu diesen Versuchen und für die vielen Ratschläge während der Bearbeitung danke ich Hrn. Prof. Dr. *Fr. Fichter* aufs beste.

<sup>5)</sup> Das von der Firma *Poulenc frères* in Paris bezogene Präparat wurde fraktioniert destilliert und nur die von 135–136° (752 mm) siedende Fraktion verwendet.