

Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen ¹⁾. II. Cymol

von Fr. Fichter und Jacques Meyer.

(4. XI. 24.)

Das Cymol liefert bei elektrochemischer Oxydation nach *H. D. Law* und *F. M. Perkin*²⁾ in aceton-schwefelsaurer Lösung an Platinanoden Isopropylbenzaldehyd (Cuminaldehyd, Cuminol) und einen nicht näher charakterisierten Dialkohol $C_{10}H_{12}(OH)_2$. Wir prüften zuerst den Verlauf des Versuchs ohne organisches Lösungsmittel.

1. Elektrochemische Oxydation einer Emulsion von Cymol in wässriger Schwefelsäure.

26,8 gr Cymol³⁾ und 370 cm³ n. Schwefelsäure werden in einem elektrolytisch voroxydierten Bleitopf mit 0,0066 Amp./cm² und mit 6 Farad/Mol bei 90° (Thermostat mit elektrischer Heizung) elektroxydiert, während eine rasch rotierende Tonzelle mit 5-n. Schwefelsäure und Zinnkathode für feine Emulsion sorgt.

Die gesamte gelb bis braun gefärbte Flüssigkeit wird dann abgesaugt, wobei bräunliche, noch etwas klebrige Terephtalsäure zurückbleibt. Das zweischichtige Filtrat wird im Scheidetrichter getrennt und aus der Cymolschicht nach Verdünnen mit Äther durch etwa zehntägiges Stehenlassen (unter öfterem Umschütteln) mit gesättigter Natriumbisulfitlösung der Cuminaldehyd als krystallinische Bisulfitverbindung gewonnen. Das vom Aldehyd befreite Cymol gab beim Schütteln mit 2-n. Natriumcarbonatlösung Cuminsäure ab. Bei der Destillation ging es dann glatt über und hinterliess nur eine Spur braunen Rückstandes.

Die wässrige Schicht wurde mit Äther extrahiert und lieferte p-Acetylbenzoësäure neben einem Rest von Terephtalsäure.

Identifizierung und Analysen:

1. Terephtalsäure (IV), auch in siedendem Wasser unlöslich, löslich in Kaliumbicarbonat, fällt mit Säure als voluminöser Niederschlag wieder aus; unschmelzbar, aber sublimierbar. Der Terephtalsäure-dimethylester aus dem Silbersalz mit Methyljodid bildet lange flache Prismen aus Methylalkohol, Smp. 140°⁴⁾.

¹⁾ I. Abhandlung siehe *Helv.* **3**, 74 (1925); daselbst ausführliche Literaturangaben.

²⁾ *Ch. N.* **92**, 66 (1905).

³⁾ Das von *Poulenc Frères* in Paris bezogene Präparat wurde zuerst fraktioniert destilliert und der zwischen 170 und 180° siedende Anteil 3 Tage mit gesättigter alkalischer Kaliumpermanganatlösung geschüttelt. Hierauf wurde der Kohlenwasserstoff fünfmal je 15 Min. lang mit konz. Schwefelsäure behandelt und nach dem Auswaschen und Trocknen (mit festem Kaliumhydroxyd) so lange mit stets erneutem blanken Natriummetall gekocht, bis jenes völlig blank blieb. Das Cymol siedet nun restlos bei 176°. *A. S. Wheeler*, *Am. Soc.* **42**, 1842 (1920); *Ch. Z.* **46**, 807 (1922).

⁴⁾ *A. v. Baeyer*, *A.* **245**, 140 (1888).

2. Cuminaldehyd-phenylhydrazon, weisse Nadelchen aus heissem Alkohol, röten sich rasch an Luft und Licht. Smp. 129—130¹⁾.

0,1425 gr Subst. gaben 14,6 cm³ N₂ (12^o, 747 mm)

0,1539 gr Subst. gaben 15,6 cm³ N₂ (11^o, 747 mm)

C₁₆H₁₆N₂ Ber. N 11,76%

Gef. „ 11,89; 11,82%

3. Cuminsäure (II), aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisiert, rein weisse Nadeln, Smp. 115,5²⁾.

0,1909 gr Subst. gaben 0,5124 gr CO₂ und 0,1271 gr H₂O

C₁₀H₁₂O₂ Ber. C 73,14 H 7,37%

Gef. „ 73,23 „ 7,45%

4. p-Acetyl-benzoësäure (III) wurde gereinigt durch Umkrystallisieren des Natriumsalzes³⁾ aus 2-n. Natriumcarbonatlösung und bildete, aus Wasser umkrystallisiert, lange schneeweisse Nadeln vom Smp. 205⁴⁾.

0,1845 gr Subst. gaben 0,4447 gr CO₂ und 0,0859 gr H₂O

C₉H₈O₃ Ber. C 65,83 H 4,92%

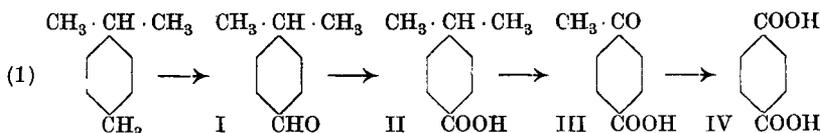
Gef. „ 65,76 „ 5,21%

Mit Benzaldehyd gab eine Lösung der Säure in 0,5-n. Natronlauge einen gelben Niederschlag des Natriumsalzes⁵⁾ der von *Rupe* und *Steinbach*⁶⁾ beschriebenen Benzylidenverbindung C₆H₅·CH : CH·CO·C₆H₄·COOH; die freie Benzyliden-p-acetyl-benzoësäure bildet aus Alkohol gelbe Nadelchen vom Smp. 232^o.

Die Ausbeuten gestalten sich unter den günstigsten Versuchsbedingungen folgendermassen: Von den 26,8 gr Cymol wurden zurückgewonnen 16,5, verbraucht somit 10,3 gr; es entstanden

Cuminaldehyd	0,9 gr	7,8%
Cuminsäure	wenig	
p-Acetyl-benzoësäure	1,55 gr	12,3%
Terephthalsäure	1,50 gr	11,8%
		31,9%

Folgendes Schema veranschaulicht den Verlauf der Oxydation:



Es ist dabei bemerkenswert, dass nur die Seitenketten angegriffen wurden, nicht aber der Kern (oder wenigstens nicht unter Bildung typischer Produkte), offenbar weil die meist gefährdeten Parastellen besetzt sind. Die Methylgruppe unterliegt zuerst der Oxydation, und erst wenn sie völlig mit Sauerstoff gesättigt ist, wird die Isopropylgruppe

¹⁾ *O. Rudolph*, A. **248**, 101 (1888), Smp. 127—129^o.

²⁾ *O. Jacobsen*, B. **12**, 1516 (1879), Smp. 116,5^o; *G. Ciamician* und *P. Silber*, B. **45**, 42 (1912), Smp. 119^o.

³⁾ Dasselbe krystallisiert sehr schön in flachen Prismen.

⁴⁾ *H. Ingle*, B. **27**, 2527 (1894), Smp. 205^o; *H. Rupe* und *A. Steinbach*, B. **43**, 3466 (1910), Smp. 205^o.

⁵⁾ Löst man dieses Natriumsalz in siedendem 95-proz. Alkohol, so erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einer steifen farblosen Gallerte.

⁶⁾ loc. cit.

angepackt. Von den chemischen Oxydationsmitteln¹⁾ verhalten sich ähnlich nur Braunstein, der (mit Schwefelsäure) Cuminaldehyd bildet, und Permanganat in alkalischer Lösung, das p-Oxy-isopropyl-benzoë-säure (die der von uns erhaltenen p-Acetyl-benzoësiure nahe steht²⁾) erzeugt; aber Chromylchlorid gibt p-Methyl-hydratropa-aldehyd und Methyl-p-tolylketon, rote Salpetersäure Methyl-p-tolylketon oder Di-p-toluyfuroxan, siedende verdünnte Salpetersäure p-Toluylsäure und Terephtalsäure, und Stickstoffperoxyd p-Toluylsäure, also immer unter primärem Angriff der Isopropylgruppe. — Die biochemische Oxydation hinwiederum verläuft analog der elektrochemischen und ergibt Cumin-säure.

2. Elektrochemische Oxydation von Cymol in einer Mischung von Aceton und Schwefelsäure.

54 gr Cymol, 225 cm³ Aceton und 225 cm³ n. Schwefelsäure wurden im voroxydierten Bleitopf mit 0,00833 Amp./cm² und mit 4 Farad/Mol oxydiert, während eine rotierende Zinnkathode kräftig rührte, und die Temperatur durch ein Aussengefäss mit fliessendem Wasser niedrig gehalten wurde.

Zur Aufarbeitung wurden die Cymolschicht und die wässrige Schicht zuerst getrennt, von Aceton befreit und dann wieder vereinigt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat enthält ausser dem unange-griffenen Cymol Cuminalkohol, Cuminaldehyd, Cuminsäure, etwas p-Propenyl-benzoë-säure und Phenole. Im Rückstand finden sich unlösliche harzartige Produkte; ein Teil davon ist im Va-kuum destillierbar und besteht vielleicht aus Dicuminyläther. Die vom Harz abgegossene wässrige Lösung enthielt p-Propenyl-benzoë-säure und etwas Cuminsäure.

Identifizierung und Analysen (durchgeführt mit einem Sammelversuch aus 9 Einzel-versuchen nach obigem Ansatz):

1. Cuminalkohol (V). Die wässrige Lösung des mit Wasserdampf flüchtigen Teils wird mit Äther extrahiert, die festwerdenden Anteile (Säuren) werden abgesaugt; das Öl wird noch mit Bisulfit (Aldehyd) und dann mit Natronlauge (Phenole) behandelt und endlich im Vakuum destilliert. Sdp. 121–125° unter 10 mm. Der Siedepunkt des Cuminalkohols wird zu 248,4°–248,9°³⁾ unter 760 mm Druck angegeben, was ungefähr obigem Wert bei 10 mm entspricht.

0,1888 gr Subst. gaben 0,5519 gr CO₂ und 0,1559 gr H₂O

C ₁₀ H ₁₄ O	Ber. C 79,95	H 9,39%
	Gef. „ 79,75	„ 9,24%

Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. HNO₃ + 4 Vol. H₂O) ent-stand reine Cuminsäure, Smp. 116°, neben etwas Terephtalsäure.

2. Cuminaldehyd (I) wurde aus den höher siedenden Anteilen des zurückgewon-nenen Cymols (Sdp. 70–120° unter 10 mm) und aus dem Ätherextrakt des mit Wasser-

¹⁾ Vgl. *Beilstein*, 4. Aufl., Bd. 5, 422.

²⁾ p-Acetyl-benzoë-säure stellte *R. Meyer*, A. 219, 260 (1883) aus p-Oxy-isopropyl-benzoë-säure mit Chromtrioxyd dar.

³⁾ *W. H. Perkin*, Soc. 69, 1198 (1896).

dampf erhaltenen Destillates als Natriumbisulfitverbindung isoliert und als Phenylhydrazon gefällt. Smp. 130°.

4,12 mgr Subst. gaben 0,431 cm³ N₂ (19,5°, 739 mm)

C₁₆H₁₈N₂ Ber. N 11,76%
Gef. „ 11,88%

3. Cuminsäure (II) wurde teilweise dem zurückgewonnenen Cymol mit Kaliumbicarbonatlösung entzogen, teilweise schied sie sich aus dem mit Wasserdampf flüchtigen Anteil krystallisiert aus oder wurde mit Äther extrahiert; ein Rest fand sich noch im Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf. Die gesammelten Rohprodukte wurden zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Smp. 118°.

0,2094 gr Subst. gaben 0,5618 gr CO₂ und 0,1354 gr H₂O

C₁₀H₁₂O₂ Ber. C 73,14 H 7,37%
Gef. „ 73,19 „ 7,24%

4. p-Propenyl-benzoësäure (VI) war zum kleineren Teil mit Wasserdampf verflüchtigt worden, die Hauptmenge steckte in der rückständigen Lösung. Sie wurde zur Reinigung aus 90-proz. Alkohol oder aus Essigester umkrystallisiert und bildete dann weisse Krystallblättchen vom Smp. 162°.

0,1726 gr Subst. gaben 0,4687 gr CO₂ und 0,0960 gr H₂O

C₁₀H₁₀O₂ Ber. C 74,05 H 6,22%
Gef. „ 74,08 „ 6,23%

Die Säure ist von *R. Meyer* und *Joh. Rosicki*¹⁾ durch Entwässerung von p-Oxyisopropyl-benzoësäure beim Kochen mit starken Säuren dargestellt worden; Smp. 160–161°. Der Name ist unrichtig, er sollte p-Isopropenyl-benzoësäure lauten²⁾. Die Säure entfärbt Bromwasser und alkalische Permanganatlösung augenblicklich.

Das Bariumsalz krystallisiert schön und ist schwerlöslich. Wegen der Schwierigkeit, die lufttrockene Substanz auf konstantes Gewicht zu bringen, wurde es bei 110° entwässert.

0,4457 gr Subst. gaben 0,2256 gr BaSO₄

(C₁₀H₉O₂)₂Ba Ber. Ba 29,89%
Gef. „ 29,79%

5. Phenole wurden in kleiner Menge im mit Wasserdampf verflüchtigten Anteil gefunden, vgl. oben beim Cuminalkohol. Die intensive Grünfärbung mit alkoholischem Ferrichlorid deutet auf Carvacrol (VIII).

6. Dicuminyläther? (VII) steckt vielleicht in den harzartigen Anteilen des mit Wasserdampf erhaltenen Destillates und wird durch Destillation unter vermindertem Druck gewonnen, wobei freilich fast $\frac{3}{4}$ der Harze unter Verkohlung zersetzt werden. Die wiederholt destillierte und von den Säuren befreite Mittelfraktion siedete unter 10 mm Druck zwischen 210 und 230°.

0,1586 gr Subst. gaben 0,4906 gr CO₂ und 0,1228 gr H₂O

0,561 gr Subst., 12,2 gr Benzol, Siedepunktserhöhung 0,38°

C₂₀H₂₆O Ber. C 85,05 H 9,28% Mol.-Gew. 282
Gef. „ 84,39 „ 8,67% „ 311

Der Dicuminyläther entsteht leicht aus Cuminalkohol durch die wasserabspaltende Wirkung von Mineralsäuren³⁾. Die Elementaranalyse stimmt leidlich, weniger der Siedepunkt, für welchen *Oddo*⁴⁾ unter 0,5 mm Druck 254° angibt.

¹⁾ A. 219, 270 (1883).

²⁾ *Richter's* Lexikon, Bd. I, 813: β-Phenyl-propen-4-carbonsäure. Den Namen Isopropenyl-benzoësäure hat *R. Meyer* für eine polymere Säure vergeben.

³⁾ *M. Fileti*, G. 14, 498 (1884).

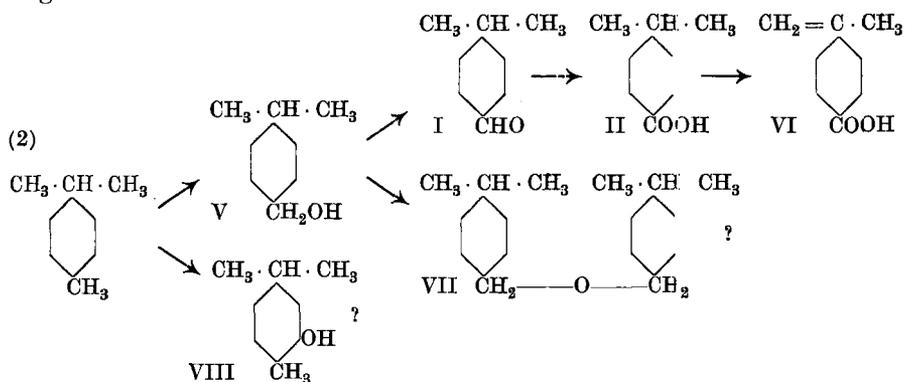
⁴⁾ G. 31, I, 285 (1900).

Ausbeuten: Aus 170 gr verbrauchtem Cymol wurden erhalten:

Cuminalkohol	4 gr	2,1%
Cuminaldehyd	16 gr	8,5%
Cuminsäure	17,5 gr	8,4%
p-Propenyl-benzoësäure	8 gr	3,9%
Dicuminyläther (?)	8 gr	4,5%
		<u>27,4%</u>

Nicht berücksichtigt sind hiebei die harzartigen Stoffe, von denen 79 gr roh gewogen entstanden; daraus wurde etwas Propenylbenzoësäure und der Dicuminyläther isoliert, der Rest verkohlte.

Der Verlauf der Oxydation in Aceton-Schwefelsäure führt zu folgendem Schema:



Die Gegenwart von Aceton sowohl als die Mitwirkung der Kathode haben die Oxydationswirkung gegenüber Schema (1) gemildert; denn an Stelle von Acetyl-benzoësäure und Terephtalsäure finden wir Propenylbenzoësäure. Zwischen Cuminsäure und Propenyl-benzoësäure fehlt das Verbindungsglied, die Oxy-isopropyl-benzoësäure, die sich wegen der höhern Säurekonzentration an der Anode rasch anhydriert. Ob der Cuminalkohol wirklich an der Anode entstanden und somit als Beleg milder Oxydation zu betrachten ist, oder ob er sich sekundär aus Cuminaldehyd an der Kathode¹⁾ gebildet hat, muss dahingestellt bleiben. Das Auftreten kleiner Mengen eines Phenols beweist, dass die Kernhydroxylierung trotz des negativen Befunds bei Anwendung von Schwefelsäure ohne Aceton doch möglich ist. Den Dialkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{12}(\text{OH})_2$ von *H. D. Law* und *F. M. Perkin* haben wir nicht gefunden.

Für die Ausführung dieser Untersuchung hat uns die Kommission zum Aluminium-Fonds Neuhausen Mittel zur Verfügung gestellt, wofür wir den gebührenden Dank auch hier aussprechen möchten.

¹⁾ *H. D. Law*, *Soc.* **91**, 760 (1907) erhielt in saurer Lösung aus Aldehyden an der Kathode in der Kälte primäre Alkohole, bei erhöhter Temp. Hydrobenzoinverbindungen.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, August 1924.