

## 74. Die elektrochemische Oxydation des 2,4-Dimethyl-benzo-nitrils-(1) (m-Xylylsäure-nitrils)

von Fr. Fichter und Guido Schetty<sup>1)</sup>

(12. III. 37.)

### 1. Einleitung.

Fr. Fichter und Gustav Grisard<sup>2)</sup> haben gezeigt, dass p-Tolunitril an der Anode mit der für elektrochemische Oxydationen aromatischer Verbindungen bemerkenswert hohen Stoffausbeute von 44,6% zu p-Cyan-benzoesäure oxydiert wird, wobei die Aldehydstufe übersprungen wird. Sie haben daraus den Schluss gezogen, dass eine p-ständige Cyangruppe die Elektro-oxydation von Methyl zu Carboxyl besonders begünstigt.

Um diesen Schluss an einem weiteren Beispiel zu prüfen, haben wir das 2,4-Dimethyl-benzo-nitril-(1) I (m-Xylylsäure-nitril) der elektrochemischen Oxydation unterworfen und die Natur der entstandenen 4-Cyan-m-toluylsäure IV durch eine unabhängige Synthese bewiesen.

### 2. Elektrolysen ohne Diaphragma.

2,4-Dimethyl-benzo-nitril-(1), dargestellt nach W. Birukoff<sup>3)</sup> aus m-Xylidin durch Ersatz der Aminogruppe durch Cyan nach Sandmeyer, Smp. 24°<sup>4)</sup>, Sdp.<sub>12 mm</sub> 99°<sup>5)</sup>, wurde mit Hilfe des Netzmittels Invadin B<sup>6)</sup> der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel in verdünnter Schwefelsäure verteilt; wir haben diese Arbeitsweise der Anwendung von Aceton, das Fichter und Grisard benützt haben, vorgezogen.

Ein Versuch mit 6,5 g Nitril (= 0,05 Mol) in 450 cm<sup>3</sup> 0,5-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Anode Bleitopf, Kathode Zinnrührer, anodische Stromdichte 0,028 Amp./cm<sup>2</sup>, Strommenge 804 Amp.-Min. entsprechend 10 Faraday auf 1 Mol Nitril) ergab ein braunes schmieriges Öl, das bei der Destillation der sauren Lösung mit Wasserdampf etwas unverändertes Nitril und einige mg eines Aldehyds lieferte, während aus dem dunkeln Rückstand keine kristallisierten Stoffe zu isolieren waren. Die wässrige Lösung wurde hierauf mit überschüssigem Alkali versetzt und von neuem mit Wasserdampf destilliert; dabei ging 2,4-Dimethyl-benzylamin-(1) II über, das mit Benzoylchlorid in das Benzoyl-[2,4-

<sup>1)</sup> Auszug aus dem II. Teil der Diss. Guido Schetty, Basel 1937.

<sup>2)</sup> Helv. **4**, 928 (1921).

<sup>3)</sup> A. **240**, 286 (1887); B. **20**, 870 (1887).

<sup>4)</sup> W. Hinrichsen, B. **21**, 3083 (1888), Smp. 23—25°.

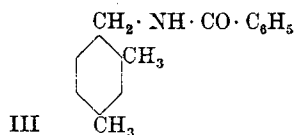
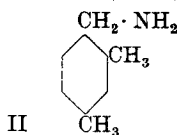
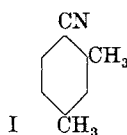
<sup>5)</sup> V. Grignard, E. Bellet, Ch. Courtot, Sdp.<sub>16 mm</sub> 110—112°, Ann. chim. [9] **4**, 45 (1915).

<sup>6)</sup> Vgl. Fichter und Guido Schetty, Helv. **20**, 151 (1937).

dimethyl-benzylamin] III verwandelt wurde. Weisse verfilzte Nadelchen aus Essigester + Petroläther, Smp. 97,5—98°<sup>1)</sup>. Ausbeute 1,8 g.

5,124 mg Subst. gaben 0,273 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 737 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>ON Ber. N 5,86 Gef. N 5,94%



Es war also eine von uns nicht beabsichtigte Reduktion eingetreten, die auch durch Verwendung von Silberkathoden nicht ausgeschlossen werden konnte.

### 3. Elektrolysen mit Diaphragma.

Wir waren somit gezwungen, ein Tondiaphragma anzuwenden, wodurch der Nachteil des Verlustes an Material durch Diffusion in den Kathodenraum sowie der stärkeren Erwärmung infolge der Erhöhung des Widerstandes eintrat.

Die Bleitopfanode stand in fließendem Wasser; in ihren Holzdeckel passte die kathodische Tonzelle, die am Boden durchbohrt war, so dass ein Glasrohr eingekittet werden konnte, durch welches die Achse des Glasrührers in den unteren Teil des Topfes reichte. Der Katholyt wird durch ein wasserdurchströmtes Blei-U-rohr gekühlt, das als Kathode dient. Durch richtige Einstellung der Kühlwassergeschwindigkeit innen und aussen gelingt es, die Temperatur des Anolyten auf 25—30° einzustellen und aufrecht zu erhalten; sinkt sie, so friert das 2,4-Dimethyl-benzonitril aus und entgeht der Oxydation, steigt sie, so droht die Gefahr der Verseifung der Nitrilgruppe.

Anolyt: 33 g 2,4-Dimethyl-benzo-nitril-(1) (= 0,25 Mol), 350 cm<sup>3</sup> 0,1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20 cm<sup>3</sup> 5-proz. Invadin-B-lösung. Stromstärke 9,5 Amp., anodische Stromdichte 0,034 Amp./cm<sup>2</sup>; Strommenge 8846 Amp.-Min. entspr. 22 Faraday auf 1 Mol Nitril.

Katholyt: 100 cm<sup>3</sup> 2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, muss von Zeit zu Zeit ergänzt werden.

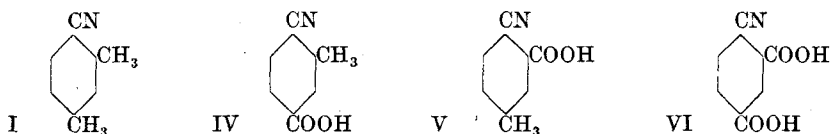
Der gelb gefärbte Anolyt wird vom Bleischlamm abfiltriert, mit Äther ausgezogen und das erhaltene Öl mit Wasserdampf destilliert, wobei unverbrauchtes Nitril übergeht; Aldehyde, Säuren, Phenole oder Chinone waren im Destillat nicht aufzufinden. Der nicht flüchtige Anteil erstarrt beim Abkühlen zu einer braunen, von etwas Harz<sup>2)</sup> durchsetzten Krystallmasse, aus der nach Aufstreichen auf Ton eine Säure durch Sublimation gewonnen wurde; gelblich-weiße Nadeln vom Smp. 208°, die nach Umkrystallisieren aus Essigester + Petroläther rein weiss wurden und dann bei 212° (215° korr.) schmolzen, aber, wie die Elementaranalyse bewies, noch nicht rein waren.

### 4. Ermittlung der Strukturformel des Oxydationsprodukts.

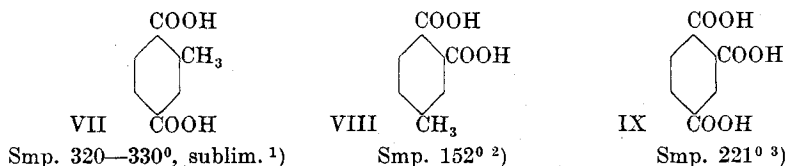
Durch Oxydation von 2,4-Dimethyl-benzo-nitril-(1) I konnten folgende drei Nitrilsäuren (IV, V oder VI) entstehen:

<sup>1)</sup> W. Hinrichsen, B. 22, 122 (1889).

<sup>2)</sup> Das Harz ist indifferenten Natur, es wird von Natronlauge nicht gelöst.



Keine derselben ist in der Literatur beschrieben, wohl aber sind ihre Verseifungsprodukte Methyl-terephthalsäure VII, 4-Methyl-phthalsäure VIII und Trimellitsäure IX bekannt:



Wir verseiften darum 0,05 g der durch anodische Oxydation erhaltenen, noch unreinen Nitrilsäure mit starker Kalilauge und erhielten so unter Entweichen von Ammoniak eine scheinbar amorph ausfallende, schwer lösliche Säure, die nach dem Sublimieren bei 315° schmolz; Misch-Schmelzpunkt mit Methyl-terephthalsäure 315 bis 325°. Damit ist die Formel IV, 3-Methyl-4-cyan-benzol-carbonsäure-(1) (4-Cyan-m-toluylsäure) für das Produkt der anodischen Oxydation des 2,4-Dimethyl-benzo-nitrils-(1) bewiesen.

#### 5. Reinigung der 3-Methyl-4-cyan-benzol-carbonsäure-(1) (4-Cyan-m-toluylsäure).

Die mit Kaliumbicarbonat genau neutralisierte Lösung der 4-Cyan-m-toluylsäure wurde mit Cadmiumsulfatlösung versetzt, worauf nach kurzer Zeit ein Krystallbrei ausfiel. Umkrystallisieren aus Wasser lieferte mikroskopisch kleine, seideglänzende Nadelchen. Das Krystallwasser wurde durch 5-stündiges Erhitzen im Vakuum auf 130° vertrieben.

4,913; 4,086 mg Subst. gaben 2,344; 1,981 mg CdSO<sub>4</sub>  
 (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Cd Ber. Cd 25,99 Gef. Cd 25,73; 26,14%

Die aus dem krystallisierten Cadmiumsalz freigemachte Säure wurde sublimiert; sie schmolz dann scharf bei 216° (220° korr.).

2,691 mg Subst. gaben 6,577 mg CO<sub>2</sub> und 1,083 mg H<sub>2</sub>O  
 2,649 mg Subst. gaben 0,193 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 738 mm)  
 C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N Ber. C 67,05 H 4,38 N 8,70%  
 Gef. „ 66,66 „ 4,51 „ 8,19%

Zur weiteren Charakterisierung der 4-Cyan-m-toluylsäure stellten wir das unlösliche Silbersalz und daraus durch Erwärmen mit überschüssigem Methyljodid am Rückflusskühler den 4-Cyan-m-toluylsäure-methylester dar, der aus Benzol + Petroläther in weissen

<sup>1)</sup> W. H. Bentley, W. H. Perkin jr., Soc. 71, 160 (1897).

<sup>2)</sup> St. v. Niementowski, M. 12, 625 (1892).

<sup>3)</sup> M. Freund, K. Fleischer, A. 373, 321 (1910).

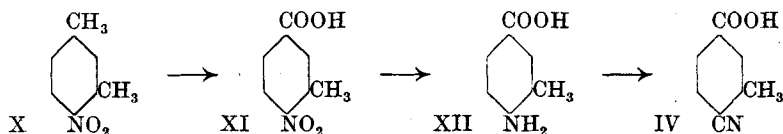
Nadeln herauskam, die nach Umkrystallisieren aus Essigester + Petroläther weisse Spiesse vom Smp.  $81^{\circ}$  bildeten.

3,910; 3,885 mg Subst. gaben 9,840; 9,760 mg  $\text{CO}_2$  und 1,830; 1,825 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 4,250; 3,465; 2,874 mg Subst. gaben 0,3165; 0,2626; 0,214  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  ( $24^{\circ}$ ; 719 mm;  $25^{\circ}$ ,  
 719 mm;  $25^{\circ}$ , 741 mm)

|                                             |              |              |                     |
|---------------------------------------------|--------------|--------------|---------------------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ | Ber. C 68,54 | H 5,18       | N 8,00%             |
| Gef. „                                      | 68,64; 68,52 | „ 5,24; 5,26 | „ 8,09; 8,21; 8,33% |

#### 6. Synthese der 3-Methyl-4-cyan-benzolcarbonsäure-(1) (4-Cyan-m-toluylsäure).

2,2 g 3-Methyl-4-amino-benzoesäure-(1) XII, dargestellt durch Reduktion der aus 4-Nitro-m-xylol X nach *Beilstein* und *Kreusler*<sup>1)</sup> gewonnenen 4-Nitro-m-toluylsäure XI, wurden in salzsaurer Lösung diazotiert und dann mit Kupfer(I)cyanid in der Hitze umgesetzt. Dem erhaltenen braun-grauen Niederschlag wurde die 4-Cyan-m-toluylsäure durch Äther entzogen; Ausbeute 1,93 g = 82,5% der Theorie.



Das Präparat wurde zur Reinigung in das Cadmiumsalz übergeführt. Zuerst wurde das wasserhaltige und dann das wasserfreie Salz analysiert.

5,209; 4,001 mg wasserhaltige Subst. gaben 2,019; 1,538 mg  $\text{CdSO}_4$   
 0,4781 g wasserhaltige Subst. verloren bei  $130^{\circ}$  0,0943 g  $\text{H}_2\text{O}$

|                                                                              |               |                             |
|------------------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------|
| $(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2\text{Cd} + 6 \text{H}_2\text{O}$ | Ber. Cd 20,79 | $\text{H}_2\text{O}$ 19,99% |
| Gef. „                                                                       | 20,90; 20,73  | „ 19,72%                    |

|                                                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------|
| 7,850 mg wasserfreie Subst. gaben 3,678 mg $\text{CdSO}_4$                         |
| $(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2\text{Cd}$ Ber. Cd 25,99 Gef. Cd 25,26% |

Die aus dem Cadmiumsalz freigemachte Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Pseudocumol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther scharf bei  $216^{\circ}$  ( $220^{\circ}$  korr.); Misch-Schmelzpunkt mit der elektrochemisch gewonnenen Säure  $216^{\circ}$ .

4,195; 3,800 mg Subst. gaben 10,280; 9,325 mg  $\text{CO}_2$  und 1,610; 1,475 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 4,700; 4,295 mg Subst. gaben 0,3631; 0,340  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  ( $17^{\circ}$ , 718 mm;  $23^{\circ}$ , 744 mm)

|                                          |              |              |               |
|------------------------------------------|--------------|--------------|---------------|
| $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ | Ber. C 67,05 | H 4,38       | N 8,70%       |
| Gef. „                                   | 66,83; 66,93 | „ 4,29; 4,34 | „ 8,59; 8,93% |

Die 4-Cyan-m-toluylsäure krystallisiert aus Essigester + Petroläther in kleinen monosymmetrischen Prismen; in Wasser, Benzol und Petroläther löst sie sich schwer, in Essigester leichter, am leichtesten in Äther. Wenn sie vorgereinigt ist, lässt sie sich unzersetzt im Vakuum sublimieren. Mit Wasserdampf ist sie kaum flüchtig.

<sup>1)</sup> A. 144, 168 (1867).

Der wie oben (Abschnitt 5) dargestellte 4-Cyan-m-toluylsäure-methylester unterschied sich in keiner Weise von dem aus der elektrochemisch gewonnenen Säure erhaltenen Ester. Lässt sich bequem durch Destillation mit Wasserdampf reinigen. Smp. 81°, Misch-Smp. 81°.

3,980; 4,100 mg Subst. gaben 9,945; 10,265 mg CO<sub>2</sub> und 1,965; 1,995 mg H<sub>2</sub>O  
4,280; 4,255 mg Subst. gaben 0,3214; 0,3214 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 728 mm; 23° 728 mm)

|                                                 |                     |              |               |
|-------------------------------------------------|---------------------|--------------|---------------|
| C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N | Ber. C 68,54        | H 5,18       | N 8,00%       |
|                                                 | Gef. „ 68,15; 68,28 | „ 5,52; 5,44 | „ 8,29; 8,34% |

Der analog dargestellte 4-Cyan-m-toluylsäure-äthylester erstarrte nach der Destillation mit Wasserdampf und schmolz bei 52°.

3,945 mg Subst. gaben 0,2578 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 717 mm)

|                                                  |             |              |
|--------------------------------------------------|-------------|--------------|
| C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N | Ber. N 7,41 | Gef. N 7,23% |
|--------------------------------------------------|-------------|--------------|

### 7. Zusammenfassung.

a) Bei der elektrochemischen Oxydation von 2,4-Dimethylbenzo-nitril-(1) entsteht als einziges Produkt die 3-Methyl-4-cyanbenzol-carbonsäure-(1) = 4-Cyan-m-toluylsäure, womit die Beobachtungen von *Fichter* und *Grisard* über den günstigen Einfluss einer p-ständigen Cyangruppe auf die anodische Oxydation von Methyl zu Carboxyl bestätigt werden.

b) Die Ausbeute bei diesen mit Hilfe von Invadin B, aber ohne Aceton durchgeführten Versuchen beläuft sich auf über 12% der theoretischen, bei der anodischen Stromdichte von ca. 0,03 Amp./cm<sup>2</sup>. Erhöht man die Stromdichte, so tritt Verharzung ein; erniedrigt man sie, so erhält man ein reineres Produkt, aber in geringerer Ausbeute.

c) Die Strukturformel der 4-Cyan-m-toluylsäure wurde durch eine unabhängige Synthese bewiesen.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Oktober 1936.

### Protokoll

der Winterversammlung der Schweiz. Chemischen Gesellschaft,  
Samstag, den 27. Februar 1937  
im Chemischen Institut der Universität, Bern.

#### A. Administrativer Teil.

Der Präsident, Herr Prof. *Ruzicka*, eröffnet die Sitzung um 10.15 Uhr und dankt den zahlreichen Teilnehmern für ihr Erscheinen. Zum Beginn der Versammlung gibt er an Hand des anschliessend erscheinenden Jahresberichtes einen kurzen Überblick über die Tätigkeit der Gesellschaft im Jahre 1936. Zu Ehren der dort namentlich aufgeführten, im Laufe des Jahres verstorbenen Mitglieder erhebt sich die Versammlung von den Sitzen.