von etwa 5 Minuten über rein grün in gelbbraun übergeht; beim Erwärmen tritt der Farbenwechsel sehr rasch ein. Ebenso verhalten sich die Krystallisate aus Stutenurin, daneben tritt aber dort noch eine grünliche Fluoreszenz auf, die bei unreinen Präparaten sehr stark und auch bei reineren noch in beträchtlichem Masse vorhanden ist. Das oben beschriebene Oestrushormon aus dem Hengsturin gibt hingegen mit dem *Froehde*-Reagens diese Fluoreszenz nicht oder nur in sehr geringem Masse. Die aus den Mutterlaugen von der Krystallisation erhaltenen Fraktionen von den Smp. 255° (korr.) und 254° (korr.) geben die erwähnte Fluoreszenz auch nur schwach. Sie ist also wahrscheinlich bedingt durch eine Beimengung, welche selbst den reinen Präparaten aus Stutenurin hartnäckig anhaftet. Im Hengsturin scheinen diese Begleitstoffe nur in geringeren Mengen vorhanden zu sein, so dass sie sich leichter abtrennen lassen.

Basel, Laboratorien der *F. Hoffmann-La Roche & Co., A. G.*

---

56. Elektrolyse der Benzoesäure und der 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure zusammen mit ihren Salzen in absolutem Methylalkohol

von **Fr. Fichter** und **Robert Ernest Meyer.**

(6. II. 34.)

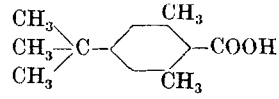
1. Einleitung.

Herr *J. Salauze* teilte uns freundlicherweise mit, dass er bei der Elektrolyse von Benzoesäure in absolutem Methylalkohol[1]) einen eigentümlichen gelben amorphen Überzug an der Anode erhielt. Eine Wiederholung des Versuchs im Anschluss an unsere kürzlich beschriebenen[2]) Elektrolysen in methylalkoholischer Lösung ergab eine volle Bestätigung dieser Angabe; nach kurzer Zeit bedeckt der Überzug die Anode so gründlich, dass der Stromdurchgang aufhört. Es ist uns bisher noch nicht geglückt, die Natur des gelben Produkts aufzuklären. In der Annahme, der offenbar hochmolekulare Körper sei durch Oxydation und Kondensation am Kern entstanden (etwa wie Polysalicylid oder p-Oxybenzid), wählten wir als Ausgangsstoff die 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure = 4-tert. Butyl-vic. m-xylylsäure I, in der die o- und die p-Stellen verstopft sind, und erhielten damit in der Tat eine viel geringere Bildung amorpher Produkte, so dass die Elektrolysen lange ungestört fortgesetzt

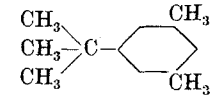
[1]) Im Anschluss an seine Versuche über die Elektrolyse von Acetaten in methylalkoholischer Lösung, Bl. [4] **37**, 522 (1925).

[2]) Helv. **16**, 1408 (1933).

werden können. Wir beschreiben zunächst die Experimente mit dieser Säure, um zum Schluss nochmals auf die Benzoesäure zurückzukommen.



I



II

2. 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure.

Die Säure wurde nach den Angaben von *Tchitchibabine*[1]) aus 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-acetophenon[2]) dargestellt.

Wir fanden es dabei vorteilhaft, die Natronlauge, die zur Umwandlung des Furoxans[3]) in 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure dient, noch konzentrierter zu wählen als *Tchitchibabine*[4]), und mit wasserhaltiger Natronschmelze zu arbeiten; auf diese Weise erhält man in einer Operation ein reines Produkt, das nach dem Fällen, Auswaschen und einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig den von *Tchitchibabine* angegebenen Smp. 168° aufweist. Bei der Destillation der Säure im Vakuum beobachteten wir den Sdp.$_{20\,mm}$ 192°; dabei tritt eine ganz geringe Zersetzung unter Abspaltung von Kohlendioxyd und unter Bildung von 1,3-Dimethyl-5-tert. butyl-benzol II ein, das sich am Geruch zu erkennen gibt.

Das Natriumsalz wurde durch Neutralisation mit Natronlauge (Phenolphtalein) dargestellt, eingedampft und zur Gewichtskonstanz getrocknet: es löst sich auffallend leicht in Methylalkohol. 100 g der bei 21° gesättigten Lösung enthalten 40,17 g $C_{13}H_{17}O_2Na$. Dies ist ein äusserst glücklicher Umstand, denn um die Salze aromatischer Säuren mit Erfolg in methylalkoholischer Lösung elektrolysieren zu können, ist die erste Bedingung die, dass diese Salze in Methylalkohol leicht löslich seien.

3. Elektrolysen mit 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure.

In Wasser lösen sich die Alkalisalze aromatischer Säuren ja meist leicht auf; doch lässt sich keine regelrechte Elektrolyse durchführen, weil durch den ersten Stromstoss auf der Anode die freie, in Wasser schwer lösliche Säure ausgeschieden wird, dort einen isolierenden Überzug bildet und damit den Strom unterbricht. Diese Erscheinung tritt auch bei dem vorliegenden Salz in wässriger Lösung unverzüglich ein.

Dagegen lässt sich eine 0,2-n. methylalkoholische[5]) Lösung des Natriumsalzes, dem ein Äquivalent freie Säure zugesetzt ist (2,06 g Säure, 2,28 g Natriumsalz, 50 cm³ Lösung), ungestört elektrolysieren.

[1]) Bl. [4] **51**, 1436 (1932).

[2]) Das wir der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. *A. St. Pfau* und der Firma *L. Givaudan & Cie.* in Vernier verdanken.

[3]) Dinitrosacyl von *Baur-Thurgau*, B. **31**, 1346 (1898).

[4]) loc. cit. S. 1455.

[5]) Über Reinigung und Prüfung des Methylalkohols vgl. unsere erste Mitteilung. Helv. **16**, 1409 (1933).

Die Platinanode besass 2 cm^2 Oberfläche und befand sich in der Achse eines dickwandigen, mit seitlichem Gasableitungsrohr versehenen Reagenzglases; die Kathode bestand aus einer der Wand anliegenden Kupferdrahtspirale. Im Stopfen steckte noch ein bis zum Boden reichendes Glasrohr und ein Thermometer. Stromstärke 0,7 Amp., äussere Eiskühlung, Temperatur des Elektrolyten 20—25°. Die Lösung färbte sich nach und nach etwas gelb und roch stark nach Formaldehyd.

Tabelle I.

Cu im Coulombmeter in g	Dauer der Elektrolyse	CO_2 gef. g	CO_2 ber. nach *Kolbe*	Ausbeute in %
0,8776	70 Min.	0,2022	1,2148	16,6
3.1738	246 „	0,2962	4,3935	6,7

Man ersieht aus Tabelle I, dass wohl eine Kohlendioxydentwicklung statthat, dass aber diese selbst bei kurzen Elektrolysen nicht einmal ein Fünftel des Wertes erreicht, den sie beim Zustandekommen einer richtigen *Kolbe*'schen Synthese erreichen müsste.

Eine Analyse der entweichenden Gase liess ausser Kohlendioxyd, Sauerstoff (beinahe 6% des Anodengases) und Kohlenoxyd noch kleine in der Brompipette absorbierbare Anteile (ungesättigte Kohlenwasserstoffe?) erkennen.

Die Lösung wurde nach dem Abdestillieren des Methylalkohols getrennt in neutrale Produkte (A) und saure Produkte (B).

A. Die neutralen Produkte wurden mit n. alkoholischer Kalilauge verseift; das Unverseifbare ergab bei der Destillation eine Fraktion vom Sdp. $_{11\,mm}$ 85°. Sie bestand aus 1,3-Dimethyl-5-tert. butyl-benzol (symm. tert. Butyl-xylol).

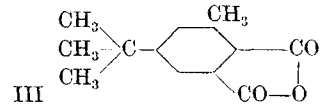
4,695 mg Subst. gaben 15,310 mg CO_2 und 4,740 mg H_2O
4,160 mg Subst. gaben 13,555 mg CO_2 und 4,215 mg H_2O
$C_{12}H_{18}$ Ber. C 88,81 H 11,19%
Gef. „ 88,92; 88,85 „ 11,29; 11,34%

Zur näheren Charakterisierung des Kohlenwasserstoffs haben wir ihn in sein Trinitroderivat, das im Handel als „Xylolmoschus" bekannt ist, übergeführt. Es schmolz, aus Benzol und Alkohol umkrystallisiert, bei 113°; der Mischschmelzpunkt mit käufl. Xylolmoschus war unverändert.

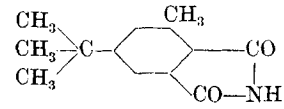
Die höher siedenden Anteile des Unverseifbaren (Sdp. $_{15\,mm}$ von 125—140°) enthielten ein flüssiges Reduktionsprodukt, das sich nicht näher charakterisieren liess; es besass der Elementaranalyse nach etwa die Zusammensetzung $C_{26}H_{40}O_3$ (Ber. C 77,94, H 10,07; Gef. C 78,23; 78,15; H 10,31; 10,19%). Dass der Körper durch Reduktion entstanden ist, konnten wir einerseits durch Elektrolysen mit Tondiaphragma beweisen, wobei dieser Stoff im Anodenraum nicht mehr auftrat; andrerseits ergab die Analyse des gesamten aus dem Apparat ohne Diaphragma entweichenden Gases stets einen Fehlbetrag von 10,7% Wasserstoff gegenüber dem theoretischen Wert.

Aus dem verseiften Anteil (man muss etwa 20 Stunden mit n. alkoholischer Kalilauge kochen) wurde eine Säure isoliert,

die zunächst harzig ausfiel; aus dem Harz aber liessen sich auf dem Dampfbad sehr hübsche Nädelchen heraussublimieren, die nach gründlicher Reinigung als das Anhydrid der 6-Methyl-4-tert. butyl-1,2-phtalsäure III



III



IV

erkannt wurden. Zur Reindarstellung ist eine oft wiederholte Krystallisation aus Eisessig erforderlich, sowie die Behandlung der ätherischen Lösung mit Natriumbicarbonat, zur Entfernung von anhaftender Säure. Zum Schlusse wurde noch mehrmals aus Petroläther umkrystallisiert; der Schmelzpunkt lag jetzt bei 127—127,5°, während *Tchitchibabine*[1]) 127—129° angibt. Die Elementaranalyse weist einen etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt auf[2]).

4,070 mg Subst. gaben 10,800 mg CO_2 und 2,450 mg H_2O
4,330 mg Subst. gaben 11,485 mg CO_2 und 2,610 mg H_2O
$C_{13}H_{14}O_3$ Ber. C 71,52 H 6,47%
Gef. „ 72,37; 72,33 „ 6,74; 6,74%

Um jeden Zweifel an der Natur des Stoffes zu beheben, stellten wir aus dem Anhydrid der 6-Methyl-4-tert. butyl-1,2-phtalsäure durch 12-stündiges Behandeln mit trockenem Ammoniakgas in siedender Xylollösung das bisher unbekannte 6-Methyl-4-tert. butyl-1,2-phtalimid IV dar. Man krystallisiert das Imid am besten aus Eisessig um; es ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform und Aceton, sehr schwer in Petroläther. Smp. 180,5—181°.

4,690 mg Subst. gaben 12,420 mg CO_2 und 2,915 mg H_2O
4,410 mg Subst. gaben 11,690 mg CO_2 und 2,705 mg H_2O
3,885 mg Subst. gaben 0,2406 cm³ N_2 (13°, 703 mm)
3,955 mg Subst. gaben 0,2479 cm³ N_2 (14°, 703 mm)
$C_{13}H_{15}O_2N$ Ber. C 71,85 H 6,96 N 6,45%
Gef. „ 72,22; 72,29 „ 6,96; 6,86 „ 6,84; 6,90%

Ausser der 6-Methyl-4-tert. butyl-1,2-phtalsäure fand sich noch in etwa gleicher Menge jene nicht näher charakterisierbare harzartige Substanz, welche die klebrige Beschaffenheit des rohen Phtalsäureanhydrids bedingte. Bei Verwendung einer Tonzelle treten diese harzartigen Stoffe sehr zurück.

B. Die sauren Produkte bestehen bei den Versuchen mit Diaphragma aus fast reiner 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure; bei den Versuchen ohne Diaphragma erhält man daneben harz-

[1]) loc. cit. S. 1453.

[2]) Vermutlich durch Beimengung von 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure, welche beim Ausäthern der alkalischen Lösung infolge von Hydrolyse in den Äther gelangt war und darauf mit dem Methyl-butyl-phtalsäure-anhydrid sublimierte. Die zur Reinigung benützte Bicarbonatlösung enthielt in der Tat etwas der genannten Säure.

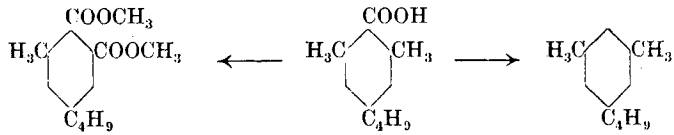
artige Stoffe von saurem Charakter, die sich einer genaueren Charakterisierung entzogen.

Wir haben endlich auch Versuche über die Ausbeute an den verschiedenen Produkten in Abhängigkeit von der anodischen Stromdichte angestellt. Bei 0,5 Amp./cm² wurden 40% der verbrauchten 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure in das 1,3-Dimethyl-5-tert. butyl-benzol verwandelt, während sich 11% als 6-Methyl-4-tert. butyl-phtalsäure-ester vorfanden, und etwa 17% in Form amorpher Produkte der Charakterisierung entgingen. Erniedrigt man die Stromdichte auf 0,03 Amp./cm², so geht die Ausbeute an Kohlenwasserstoff auf 12% herunter, während die an Phtalsäure-ester auf 21,2%, die an „Harz" auf 46,4% steigt.

Dem Gewicht nach wurden im günstigsten Fall nach Abscheidung von 6,1430 g Kupfer im Coulombmeter erhalten 2,80 g des Kohlenwasserstoffs, was auf 1 Faraday 14,48 g oder 0,089 Mol ausmacht. Zum Vergleich mit der Kohlendioxydausbeute wählen wir den zweiten Versuch der Tabelle I: dort wurden auf 3,1738 g Kupfer erhalten 0,2962 g Kohlendioxyd oder 2,963 g $CO_2 = 0{,}067$ Mol auf 1 Faraday. Die Ausbeuten sind von ähnlicher Grössenordnung, aber die Versuche sind wegen zu verschiedener Strommenge nur unvollkommen vergleichbar.

4. Diskussion der Ergebnisse der Elektrolyse.

Fassen wir das Ergebnis der Elektrolyse einer Mischung von 2,5-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure mit ihrem Natriumsalz in absolutem Methylalkohol zusammen, so entstanden als einzige Produkte Kohlendioxyd, das 1,3-Dimethyl-5-tert. butyl-benzol und der Methylester der 6-Methyl-4-tert. butyl-1,2-phtalsäure, nach dem Schema



Wir haben es also mit zwei Reaktionen zu tun. Die eine, die Bildung des Kohlenwasserstoffs und des Kohlendioxyds, entspricht der von *O. J. Walker* und *N. Shukla*[1]) entdeckten Bildung von Methan bei der Elektrolyse von Essigsäure-Acetatgemischen mit niedriger Stromdichte. Ist die Bildung des 1,3-Dimethyl-5-tert. butyl-benzols analog aufzufassen, wie dies *Fr. Fichter* und *L. Panizzon*[2]) für die Methanbildung diskutiert haben, d. h. als eine Reduktion von Dimethyl-butyl-phenyl zu Dimethyl-butyl-benzol, so muss ihr

[1]) Faraday **27**, 35 (1931).
[2]) Helv. **15**, 996 (1932).

eine Oxydation zugeordnet sein, als deren Produkte entweder die amorphen harzartigen Stoffe aus dem Anolyten oder die 6-Methyl-4-tert. butyl-1,2-phtalsäure erscheinen.

Man könnte auch die Möglichkeit erörtern, ob das 1,3-Dimethyl-5-tert. butyl-benzol durch thermische Wirkung der Anode entstanden sei, entsprechend dem Verlauf der Destillation der 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure; dies erscheint indes angesichts des unbedeutenden Umfangs der Zersetzung durch Wärme wenig wahrscheinlich.

Die zweite Reaktion, die Bildung der 6-Methyl-4-tert. butyl-phtalsäure, entspricht einer richtigen elektrochemischen Oxydation unter Sauerstoffbeteiligung trotz der Anwendung von absolutem Methylalkohol als Lösungsmittel, und bestätigt unsere kürzlich[1]) veröffentlichten Erfahrungen bei der Elektrolyse von Acetaten in absolutem Methylalkohol. Interessant ist dabei, dass unmittelbar der Ester der Phtalsäure entsteht; die 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure lässt sich wegen sterischer Hinderung nicht ohne weiteres verestern, wovon wir uns durch besondere Versuche mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure überzeugten. Im Produkt der Elektrolyse ist aber die gesamte 6-Methyl-4-tert. butyl-1,2-phtalsäure als neutraler Ester vorhanden.

5. Weitere Versuche mit 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure.

Im Bestreben, das Verhalten des Peroxyds der 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure bzw. das der entsprechenden Persäure zu prüfen, stellten wir das Anhydrid und das Chlorid der alkylierten Benzoesäure dar.

Anhydrid der 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure. 2 g der Säure wurden mit 10 cm³ Essigsäure-anhydrid 15 Stunden lang gekocht, darauf Essigsäure und Essigsäure-anhydrid abdestilliert, und der erstarrende Rückstand nach dem Auflösen in Äther durch Waschen mit kalter Sodalösung von Säure befreit, wodurch 1,53 g Produkt erhalten wurden. Man krystallisiert zweimal aus Essigsäure-anhydrid um; Smp. 140—141°. Leicht löslich in Petroläther, Benzol, Äthylacetat, Chloroform und Äther; bildet aus verdunstendem Aceton sehr schöne grosse Krystalle. In Essigsäure-anhydrid ist der Körper etwas schwerer löslich.

4,290 mg Subst. gaben 12,475 mg CO_2 und 3,365 mg H_2O
4,430 mg Subst. gaben 12,900 mg CO_2 und 3,445 mg H_2O

$C_{26}H_{34}O_3$ Ber. C 79,13 H 8,69%
Gef. „ 79,30; 79,41 „ 8,77; 8,70%

Nach Messungen, die Herr Dr. *F. Spaenhauer* unter Leitung von Herrn Prof. Dr. *M. Reinhard* in der Mineralogisch-petrographischen Anstalt der Universität Basel ausführte, und deren Einzelheiten in der „Zeitschrift für Kristallographie" veröffentlicht werden, ist die Krystallklasse monoklin prismatisch, das Achsenverhältnis $a : b : c = 1{,}2617 : 1 : 1{,}2375$, und der Achsenwinkel $\beta = 121° 06'$. Wir danken beiden Herren verbindlichst für ihre Bemühungen.

[1]) Helv. **16**, 1408 (1933).

Chlorid der 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure. Das Chlorid wurde dargestellt durch Erhitzen von 5 g 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure mit 10 g Thionylchlorid; das in Äther, Petroläther, Chloroform, Aceton und Benzol leicht lösliche Produkt wurde zuerst aus Äther und dann aus Petroläther mehrmals umkrystallisiert. Smp. 62°.

0,1604 g Subst. gaben 0,1009 AgCl
$C_{13}H_{17}OCl$ Ber. Cl 15,79 Gef. Cl 15,56%

Alle Bemühungen, mit Hilfe dieser beiden Zwischenprodukte das Peroxyd der 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure zu gewinnen, sind bisher fehlgeschlagen.

Methylester der 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure. Einige Gramm des oben beschriebenen Chlorids wurden in einem Überschuss von absolutem Methylalkohol gelöst, wobei etwas Erwärmung eintrat. Von der Lösung wurde am folgenden Tag der Überschuss des Alkohols abdestilliert; der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und mit Sodalösung ausgewaschen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers erstarrte der erhaltene Methylester. Bei der Destillation unter 9 mm siedete er bei 135° und erstarrte in der Vorlage sofort zu einer glasklaren Krystallmasse vom Smp. 39°.

4,390 mg Subst. gaben 12,295 mg CO_2 und 3,520 mg H_2O
4,695 mg Subst. gaben 13,150 mg CO_2 und 3,825 mg H_2O
$C_{14}H_{20}O_2$ Ber. C 76,31 H 9,16%
Gef. „ 76,37; 76,38 „ 8,97; 9,12%

Mit Hilfe des Chlorids kommt man somit glatt zum Ester, der aus der Säure selbst beim Kochen mit Methylalkohol und Mineralsäure nicht zu erhalten ist.

6. *Benzoesäure.*

Im Lichte der Tatsache, dass 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure bei der Elektrolyse einerseits ein Oxydationsprodukt und andrerseits den Stammkohlenwasserstoff liefert, erhebt sich die Frage, ob Benzoesäure unter denselben Umständen neben dem nicht charakterisierbaren amorphen Anodenprodukt Benzol liefert?

Darum wurde eine Lösung von 20,33 g Benzoesäure + 24 g Natriumbenzoat in 500 g absolutem Methylalkohol (0,3-n. in Bezug auf freie Säure und ebenso 0,3-n. in Bezug auf Benzoat) in 7 Portionen bei 20° elektrolysiert, wobei die Stromstärke jedesmal im Verlauf des Versuchs von 1 Amp. bis auf 0,1 Amp. sank wegen Bedeckung der Anode durch den klebrigen gelben Überzug (Anodenoberfläche 2 cm^2). Es wurden im ganzen 6,17 Amp.-Std. aufgewandt. Die Gase aus dem Elektrolysierapparat passierten zuerst eine konzentrierte Calciumchloridlösung zum Zurückhalten der Alkoholdämpfe und dann ein kleines Waschfläschchen mit 5 cm^3 Nitriersäure; allein dort fand sich kein Nitrobenzol. Dagegen liess sich Benzol isolieren aus der ersten Fraktion des methylalkoholischen Elektrolyten, welcher der Destillation unterworfen wurde; nach *C. v. Rechenberg*[1]) bildet Benzol mit Methylalkohol ein Gemisch vom Sdp. 58,34°. Der Vorlauf

[1]) Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis, 1923, S. 516.

wurde mit Wasser vermischt ohne sich zu trüben; aber beim Eingiessen in 100 cm^3 gesättigte Calciumchloridlösung trat eine deutliche Trübung auf, die durch einen Luftstrom in die vorher verwendete Nitriersäure übergeführt wurde. Zum Schluss wurde 1 cm^3 rauchende Schwefelsäure zugesetzt, auf 115° erwärmt, bis der Geruch nach Nitrobenzol verschwunden war, und auf Eis gegossen. Erhalten wurden so 0,045 g m-Dinitrobenzol, das nach dem Umkrystallisieren bei 89,5° schmolz. Die Ausbeute an Benzol betrug demnach nur 0,021 g auf 370,2 Amp.-Min. oder 0,066 g auf 1 Faraday, während die Ausbeute an Kohlendioxyd bei den Versuchen mit Benzoesäure bis auf 6,58 g auf 1 Faraday stieg. Die beiden Reaktionen stehen demnach nicht restlos im Zusammenhang.

Die Bildung von Benzol bei der Elektrolyse der Benzoesäure erinnert an die Bildung von Nitrobenzol aus o-Nitrobenzoesäure bei der Schmelzelektrolyse nach *C. Schall* und *R. Klein*[1]), die allerdings nach *E. Berl*[2]) der Einwirkung des an der Kathode entstehenden Kaliums zu verdanken ist. Dazu ist freilich zu bemerken, dass damals die Parallelreaktion, die Bildung von Methan aus wässrigen Essigsäure-Acetat-Mischungen durch Elektrolyse, noch nicht bekannt war.

7. Zusammenfassung.

a) 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure erlaubt in methylalkoholischer Lösung eine regelmässige Elektrolyse des Gemisches der Säure mit dem Natriumsalz.

b) Dabei entsteht, ausser Kohlendioxyd, einerseits der Kohlenwasserstoff 1,3-Dimethyl-5-tert. butyl-benzol, dessen Bildung der Bildung von Methan bei gewissen Bedingungen der Acetatelektrolyse entspricht.

c) Andrerseits liefert die Elektrolyse der 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure ein echtes, unter Mitbeteiligung von Sauerstoff entstandenes Oxydationsprodukt an der Anode, die 6-Methyl-4-tert. butyl-1,2-phtalsäure, durch Oxydation eines Methyls zum Carboxyl. Der absolute Methylalkohol ist somit kein Hindernis für elektrochemische Oxydationen im engeren Sinne.

d) Die 6-Methyl-4-tert. butyl-1,2-phtalsäure tritt bei der Elektrolyse als neutraler Ester auf.

e) Die 6-Methyl-4-tert. butyl-1,2-phtalsäure wird durch ein Imid vom Smp. 180,5—181° näher charakterisiert.

f) Von der 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure werden das Anhydrid (Smp. 140—141°), das Chlorid (Smp. 62°) und der Methylester (Smp. 39°) dargestellt.

g) Analog der 2,6-Dimethyl-4-tert. butyl-benzoesäure gibt Benzoesäure, gemischt mit ihrem Natriumsalz, in methylalkoholischer

[1]) Z. El. Ch. **5**, 256 (1899).
[2]) B. **37**, 330 (1904).

Lösung elektrolysiert, Benzol, aber in viel geringerer Ausbeute als der Stammkohlenwasserstoff der alkylierten Benzoesäure entsteht. Daneben bildet sich Kohlendioxyd und ein eigentümliches amorphes gelbes Oxydationsprodukt.

h) Als Endresultat der Untersuchung ergibt sich, dass einzelne aromatische Säuren im Gemisch mit ihren Salzen in methylalkoholischer Lösung regelmässig elektrolysiert werden können, dass aber dabei keine *Kolbe*'sche Synthese eintritt, sondern eine der Bildung von Methan aus Essigsäure entsprechende Reaktion.

Basel, Anstalt f. Anorganische Chemie, Januar 1934.

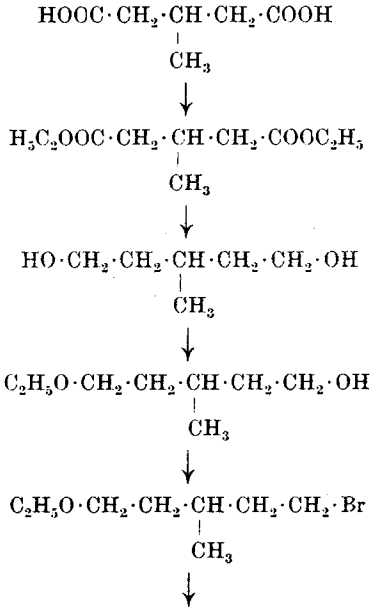
---

57. Synthese des 6,11-Dimethyl-hexadekan-dions-(2,15)

von **P. Karrer** und **J. Lee.**

(20. III. 34.)

Das 6,11-Dimethyl-hexadekan-dion-(2,15) ist vor einiger Zeit als Abbauprodukt des Perhydro-crocetins erhalten worden[1]). Da es noch nicht synthetisch hergestellt war, haben wir es aus der β-Methyl-glutarsäure auf folgendem Wege bereitet:



[1]) *P. Karrer, Benz, Morf, Raudnitz, Stoll* und *Takahashi*, Helv. **15**, 1399 (1932).