La question pouvait être tranchée par un simple examen polarimétrique, la gluco- α -heptite étant inactive par compensation¹⁾, tandis que la gluco- β -heptite a un pouvoir rotatoire de $+48^{\circ}$ ²⁾. Or, avec une solution aqueuse de notre produit, d'une concentration de 4,85 %, nous n'avons constaté aucune déviation au polarimètre. Ce produit constitue donc bien l' α -glucoheptite, bien que le point de fusion que nous avons observé soit un peu supérieur à celui qu'a indiqué *E. Fischer* (128°).

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Über die elektrochemische Oxydation aromatischer Nitri]le

von

Fr. Fichter und Gustav Grisard.

(29. IX. 21.)

Aromatische Kohlenwasserstoffe können vom anodischen Sauerstoff sowohl im Kern als in der Seitenkette angegriffen werden. Was für einen Einfluss auf den Verlauf dieser Reaktionen die verschiedenen Substituenten ausüben, ist noch nicht systematisch untersucht. Die Nitrogruppe bewirkt, dass bei der Seitenkettenoxydation das Stadium des Alkohols³⁾ festgehalten wird, statt demjenigen des Aldehyds; doch lässt sich diese Reaktion nur durchführen, wenn der Elektrolyt kein Wasser enthält, weil sonst die Nitrogruppe selbst abgespalten wird, was die Bildung von Salpetersäure und damit starken oxydativen Abbau⁴⁾ zur Folge hat. Von der Sulfogruppe ist in einzelnen Fällen festgestellt, dass sie ebenfalls oxydativ abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt werden kann⁵⁾. Aber über das Meer der durch indifferente Gruppen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe liegt noch kein Material vor.

¹⁾ *E. Fischer*, A. **270**, 80 (1892).

²⁾ *Philippe*, C. R. **147**, 1481 (1908).

³⁾ *K. Elbs*, Z. El. Ch. **2**, 522 (1896).

⁴⁾ *Fr. Fichter* und *Gérald Bonhôte*, Helv. **3**, 395 (1920).

⁵⁾ *Fr. Fichter*, *Robert Brändlin* und *Ernst Hallauer*, Helv. **3**, 421 (1920).

Wir haben nun den Einfluss der Cyangruppe auf den Verlauf der elektrochemischen Oxydation geprüft; dabei war von vornherein die Möglichkeit der Verseifung ins Auge zu fassen, die uns dazu veranlasste, gelegentlich auch die entsprechenden Carbonsäuren heranzuziehen. Die Kernoxydation haben wir am Benzonitril untersucht, die Seitenkettenoxydation an den drei isomeren Tolunitrilen und am Benzylecyanid. Unsere Untersuchung gliedert sich somit in fünf Abschnitte, von denen einzelne durch angefügte Oxydationsversuche mit verwandten Körpern erweitert sind.

1. Benzonitril.

Benzonitril wurde in 0,5-n. Schwefelsäure suspendiert und an einer rasch rotierenden Platinanode in einer Tonzelle oxydiert; Versuche hatten erwiesen, dass ein Diaphragma wegen der Reduktion zu Benzylamin unentbehrlich ist. Hierbei ist es trotz äusserer Kühlung nicht zu vermeiden, dass ein gewisser Betrag des Nitrils zu Benzoësäure verseift wird. Obgleich die isolierbaren Oxydationsprodukte im wesentlichen durch Hydroxylierung des Benzolkerns entstanden sind, erhält man eine genügende Menge jener Substanzen nur bei Aufwendung eines grossen Stromüberschusses gegenüber der Bildungsgleichung, weil gleichzeitig ein weitgehender oxydativer Abbau stattfindet. Rein empirisch wurde gefunden, dass auf 5 gr Benzonitril etwa 8 bis 16 Amp.-Stunden bei einer anodischen Stromdichte von 0,29 Amp./cm² aufzuwenden sind; die Konzentration der Schwefelsäure ist bis zu 57,4% hinauf ohne Einfluss auf das Ergebnis. Durch Messungen über das entweichende Kohlendioxyd und das in der Lösung befindliche Ammoniak wurde festgestellt, dass mit 11 Amp.-Stunden auf 5,2 bis 5,4 gr Benzonitril 17 bis 18% des verschwundenen Benzonitrils völlig bis zu Kohlendioxyd oxydiert wurden, während nur ca. 12% in Form von Ammoniak nachgewiesen wurden; ein Teil des Stickstoffs ist wohl als solcher entwichen.

Die (nach Entfernung des unangegriffenen Benzonitrils durch Destillation mit Wasserdampf) isolierbaren Produkte sind, abgesehen vom Ammoniak und von der unvermeidlichen Benzoësäure, teilweise mit Äther extrahierbar, teilweise bleiben sie in der wässrigen Lösung, aus der sie nach Fällung mit Bariumhydroxyd, und nach Entfernung des Überschusses an letzterem durch Kohlendioxyd, beim Eindampfen gewonnen werden. Der kleine Rückstand enthält neben Bariumbenzoat eine schwefelhaltige Substanz, offenbar indifferenten Charakters, deren Natur wir ihrer geringen Menge wegen nicht ergründen konnten.

Im Ätherextrakt finden sich ausser Benzoësäure mindestens zwei Körper, die ausserordentlich leicht oxydabel sind und die deshalb schon an der Luft, namentlich bei höherer Temperatur, schwarz werden. Durch Fällung mit neutralem Bleiacetat konnte Brenzcatechin, charakterisiert durch seine blaugüne, mit Natriumcarbonat in Dunkelrot umschlagende Farbreaktion mit Ferrichlorid, isoliert werden.

Der zweite Stoff wurde erst durch Anwendung einer Bleidioxylanode in genügender Menge gewonnen. Ein Bleitopf diente als Gefäss und als Anode; eine Mischung von 5 gr Benzonitril und 295 cm³ 0,167-n. Schwefelsäure wurde dadurch zu feiner Verteilung gebracht, dass die Tonzelle, mit einer Bleikathode und 2-n. Schwefelsäure als Elektrolyt, durch Vermittlung des Kathodenstiels in rasche Rotation versetzt wurde. Die Stromdichte an der Anode betrug hierbei nur 0,0157 Amp./cm², die Strommenge 16 Amp.-Stunden. Das mit Äther extrahierbare Gemisch wurde zuerst mit neutralem Bleiacetat gefällt, wodurch Brenzcatechin ausfiel; das Filtrat gab mit basischem Bleiacetat einen hellgelben Niederschlag, aus dem nach verschiedenen Reinigungsoperationen schliesslich ein gelblichweisser, im Vakuum sublimierbarer Körper vom Smp. 151° gewonnen wurde, der aus Benzol oder aus Petroläther in leichten weissen Nadeln krystallisiert, und in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich ist.

0,1532 gr Subst. gaben 14,7 cm³ N₂ (24°, 738,9 mm)

C₇H₅O₂N Ber. N 10,37 %

Gef. „ 10,72 %

Der Stickstoffbestimmung nach — zu weiteren Analysen reichte die mit Aufwand von mehr als 2 kg Benzonitril bereitete Substanzmenge nicht aus — handelt es sich um ein Dioxybenzonitril; ein Monoxybenzonitril würde 11,77 % Stickstoff verlangen.

Von nicht methylierten Dioxybenzonitrilen kennt die Literatur bisher nur eines, das β -Resorcylsäurenitril¹⁾ vom Smp. 175°, das mit Ferrichlorid eine rote Farbreaktion gibt. Die Struktur des vorliegenden kann mit Hilfe eines stets gefundenen Begleiters ermittelt werden. Beim Umkrystallisieren aus Benzol blieb nämlich immer eine schwerlösliche, stickstofffreie, offenbar durch Verseifung entstandene Säure zurück, die aus Wasser krystallisiert Nadeln vom Smp. 197° bildet und durch Ferrichlorid tiefblau gefärbt wird. Die Löslichkeitsverhältnisse, die Farbreaktion und die Bildung von Hydrochinon beim Erhitzen

¹⁾ E. Marcus, B. 24, 3651 (1891).

auf 210° sprechen für Hydrochinoncarbonsäure = Gentisinsäure (Formel II); dem Dioxynitril käme somit die Formel I eines 2,5-Dioxybenzonitrils zu:

Die Untersuchung dieser beiden Substanzen konnte wegen zu geringer Ausbeute leider nicht gründlicher durchgeführt werden; doch spricht zugunsten der eben vorgetragenen Auffassung, dass die elektrochemische Oxydation von Benzoësäure ebenfalls zu Hydrochinoncarbonsäure führt¹⁾.

Die elektrochemische Oxydation des Benzonitrils verläuft demnach sehr ähnlich derjenigen des Benzols. Damit das Nitril überhaupt angepackt wird, ist ein hohes Anodenpotential erforderlich; ist aber ein solches eingestellt, so wirkt es viel zu gewaltig gegenüber den ihrerseits leichter oxydierbaren Hydroxylierungsprodukten, von denen darum ein grosser Teil der völligen Zerstörung anheimfällt. Der Verlauf ist hier kompliziert durch die gleichzeitig eintretende Verseifung und durch die Bildung schwefelhaltiger Stoffe; seinen Hauptzügen nach lässt er sich in folgendes Schema fassen:

2. p-Tolunitril.

Es mag willkürlich erscheinen, dass wir die Besprechung der elektrochemischen Oxydation der Tolunitrile gerade mit dem p-Derivat beginnen. Allein das in diesem Falle besonders interessante Verhalten der Seitenkette rechtfertigt die Reihenfolge vollkommen.

¹⁾ *Fr. Fichter und E. Uhl, Helv. 3, 22 (1920).*

a) Oxydation an Bleidioxydanoden; Grundversuch.

9,85¹⁾ gr p-Tolunitril wurden in 180 cm³ n. Schwefelsäure verteilt und in einem Bleitopf, der als Anode diente, elektrolysiert, indem die mit 3-n. Schwefelsäure beschickte Tonzelle, an der aus einem verbleiten Eisenstab geformten Kathode als Achse befestigt, als Rührer diente. Die anodische Stromdichte betrug 0,0155 Amp./cm². Die nach der Gleichung

berechnete Strommenge beträgt 813 Amp.-Min., angewendet wurden ca. 1080 Amp.-Min. Die Temperatur stieg im Verlauf des Versuchs durch die Stromwärme auf etwa 60°. Ein Rückflusskühler auf dem durch eine Korkscheibe verschlossenen Gefäss sorgte für Kondensation des verflüchtigten p-Tolunitrils.

Am Schluss des Versuchs wurde das unveränderte p-Tolunitril mit Wasserdampf abdestilliert; aus der rückständigen Lösung krystallisierten beim Erkalten weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser sich auf 219° einstellte; es war die von *T. Sandmeyer*²⁾ zuerst dargestellte p-Cyanbenzoösäure (4-Cyan-benzol-1-carbonsäure).

0,9882 gr Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 13,22 cm³ 0,5-n. HCl

1,3031 gr Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 17,32 cm³ 0,5-n. HCl

$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ Ber. N 9,53%

Gef. „ 9,37; 9,46%

Die Natur des Stoffes lässt sich auch daran erkennen, dass bei der Verseifung mit Alkali Terephtalsäure entsteht.

Ausser p-Cyanbenzoösäure, von der noch ein Rest aus dem Filtrat durch Äther extrahiert werden konnte, fanden wir in diesem Versuch kein weiteres Oxydationsprodukt; bei etwas anderen Bedingungen lässt sich noch Terephtalsäure aus der elektrolysierten Lösung isolieren.

Das Verhalten des p-Tolunitrils bei der elektrochemischen Oxydation an Bleidioxydanoden sticht völlig ab von demjenigen des Toluols; während dort die Seitenkette nur bis zum Aldehyd oxydiert wird, und gleichzeitig Hydroxylierung des Kerns eintritt, verläuft hier die Oxydation des Methyls anscheinend glatt bis zum Carboxyl,

¹⁾ Willkürliche, durch die Dimensionen des ersten Apparates bedingte und später festgehaltene Menge.

²⁾ B. 18, 1498 (1885).

und ohne Bildung hydroxylierter Körper. Wenn das Festhalten der Aldehydstufe veranlasst ist durch die Bildung von Aldehyd-peroxyden¹⁾, so wird die Fähigkeit zur Bildung solcher mitbedingt sein durch die Natur der Substituenten im Benzolkern. Man darf annehmen, dass die Cyangruppe die Bildung des Peroxyds erschwert, wodurch der normale Gang der Oxydation begünstigt wird. Von grosser Wichtigkeit ist aber auch die relative Stellung von Methyl und Cyan im Kern; sobald die p-Stelle zur Methylgruppe frei ist, so tritt dort eine Hydroxylgruppe ein, wodurch dem oxydativen Abbau Tür und Tor geöffnet wird.

Wir hatten schon mehrfach Gelegenheit, auf die Ähnlichkeit der Oxydationswirkung von Hydroperoxyd und seinen Verwandten²⁾ mit dem anodischen Sauerstoff aufmerksam zu machen; auch hier liegt ein derartiger Fall vor, indem *P. Kattwinkel* und *R. Wolfenstein*³⁾ bei der Oxydation von p-Tolunitril mit Kaliumpersulfatlösung unter anderem auch p-Cyanbenzoësäure in einer Ausbeute von 25,9 %, erhielten.

b) Ermittlung der Bedingungen für die beste Ausbeute.

Eine grosse Zahl von Versuchen in den verschiedensten Richtungen⁴⁾ ergab uns schliesslich die günstigsten Bedingungen. Ein Diaphragma ist unentbehrlich; lässt man es weg, so sind Angriff und Ausbeute sehr gering.

Die Schwerlöslichkeit des p-Tolunitrils in der wässrigen Schwefelsäure ist ein Haupthindernis; sie wird bis zu einem gewissen Grade überwunden durch Temperaturerhöhung auf ca. 60°. So wurden von 9,85 gr Tolunitril in 180 cm³ n. Schwefelsäure mit einer anodischen Stromdichte von 0,0156 Amp./cm² in 48 Amp.-Stunden (gleich dem dreifachen der berechneten Strommenge) 7,70 gr verbraucht, und aus der Lösung konnten 2,45 gr p-Cyanbenzoësäure oder 25,33 % Stoffausbeute extrahiert werden.

Aber noch viel günstiger ist die Anwendung einer Mischung von 50 cm³ 2-n. Schwefelsäure mit 80 cm³ Aceton, worin 9,85 gr p-Tolunitril gelöst werden, wobei dann während der Elektrolyse mit Wasser zu kühlen ist, um der Dunkelfärbung durch Angriff des Acetons zu begegnen. Die Stromdichte an der Anode war wieder 0,0156 Amp./cm²,

¹⁾ *Fr. Fichter* und *E. Uhl*, *Helv.* **3**, 22 (1920).

²⁾ *Fr. Fichter* und *R. Stocker*, *B.* **47**, 2006 (1914).

³⁾ *B.* **34**, 2423 (1901); **37**, 3221 (1904).

⁴⁾ Deren Einzelheiten in der Diss. des Hrn. *G. Grisard* veröffentlicht werden.

die Strommenge das Vierfache der berechneten. Unter diesen Umständen werden von 9,85 gr p-Tolunitril 1,9 gr zurückgewonnen, und somit 7,95 gr angegriffen; erhalten werden 3,7 gr p-Cyanbenzoëssäure oder 37,07 % Stoffausbeute, und ausserdem 0,85 gr Terephtalsäure oder 7,53 % Stoffausbeute, so dass sich die gesamte Stoffausbeute an Carbonsäuren auf 44,6 % beläuft. Dies ist unseres Wissens die höchste in der wissenschaftlichen Literatur verzeichnete Stoffausbeute bei der elektrochemischen Oxydation der Seitenkette eines aromatischen Stoffes zur Carbonsäure.

c) Oxydation an Platinanoden.

Als Anode diente ein Platindrahtnetz von 50 cm² Oberfläche, als Anolyt eine Emulsion von 9,85 gr Tolunitril in 100 cm³ n. Schwefelsäure mit einem rasch laufenden Glasrührer in einer Tonzelle. Die Temperatur wurde wieder auf 60° gehalten und die Stromdichte von 0,0078 bis 0,07 Amp./cm² variiert. Die Versuche verliefen aber sehr viel ungünstiger als mit Bleidioxid; im günstigsten Fall, mit 0,07 Amp./cm², wurden von 9,85 gr p-Tolunitril in 24 Amp.-Stunden 1,35 gr verbraucht und 0,08 gr p-Cyanbenzoëssäure gebildet, was einer Stoffausbeute von nur 4,7 % entspricht. Wir haben auf Grund dieses Versuchs bei den isomeren Tolunitrilen vom Platin ganz abgesehen.

d) Oxydation von p-Toluylsäure.

Der dürftige Ausfall des Versuchs an Platinanoden bewog uns dazu, eine ältere Untersuchung von H. Labhardt und R. Zschoche¹⁾ über die elektrochemische Oxydation der p-Toluylsäure nochmals aufzunehmen. Jene Autoren hatten nämlich mit Platinanoden gearbeitet, und man liest aus der Abhandlung die bittere Enttäuschung, dass, statt der erwarteten Bildung von Terephtalsäure, im wesentlichen nur tiefgreifende Zerstörung der organischen Substanz eingetreten war. In der Tat verläuft der Versuch mit Bleidioxidanoden viel günstiger. Auch hier ist die Anwendung von Aceton zur Erhöhung der Löslichkeit der p-Toluylsäure von Vorteil.

6,8 gr p-Toluylsäure, 80 cm³ Aceton und 50 cm³ n. Schwefelsäure wurden im Bleitopf durch die mit 5-n. Schwefelsäure beschickte Kathodentonzelle gerührt, von aussen mit Wasser gekühlt, und bei einer anodischen Stromdichte von 0,0156 Amp./cm² mit 24 Amp.-Stunden

¹⁾ Z. El. Ch. 8, 93 (1902).

(dem Dreifachen der berechneten Strommenge) oxydiert. Der (wegen des unvermeidlichen Angriffs des Acetons) braungefärbte Elektrolyt wurde auf den Wasserbad vom Aceton befreit und dann mit Äther extrahiert, wodurch die unveränderte p-Toluylsäure (1,6 gr) in Lösung ging. In der wässrigen Schicht fand sich ein weisser, in Wasser und Äther unlöslicher Niederschlag, der aus Terephtalsäure, verunreinigt mit etwas Bleisulfat, bestand; es wurden 0,9 gr davon erhalten, was einer Stoffausbeute von 14,19 % entspricht. Ohne Acetonzusatz, aber mit höherer Temperatur (zur Erhöhung der Löslichkeit) arbeitend, erhielten wir unter sonst gleichen Bedingungen nur 5,7 % Ausbeute an Terephtalsäure.

e) Oxydation von p-Xylol.

Auf Grund vorstehender Versuche kann man sagen, dass die Oxydation einer Methylseitenkette zu Carboxyl an Bleidioxidanoden besonders leicht gelingt, wenn die p-Stelle durch Cyan besetzt ist, und dass ein p-ständiges Carboxyl die Reaktion zwar auch noch gestattet, aber mit viel schlechterer Ausbeute. Es interessierte uns nun, in dieser Richtung auch die Wirkung einer p-ständigen Methylgruppe zu prüfen, oder also das p-Xylol an einer Bleidioxidanode zu oxydieren.

p-Xylol ist von *H. D. Law* und *F. M. Perkin*¹⁾ an der Platinanode zum p-Toluylaldehyd oxydiert worden mit 25 bis 35 % Ausbeute; als Nebenprodukte werden Alkohole und „Harze“ genannt.

Fr. Fichter und *R. Stocker*²⁾ haben das p-Xylol an einer Bleidioxidanode oxydiert im Hinblick auf den Beweis der auch in diesem Fall eintretenden Kernhydroxylierung; um die entstehenden Phenole fassen zu können, verwendeten sie ein grosses Volumen Kohlenwasserstoff, in welchem die Oxydationsprodukte gelöst blieben, und eine zur Einführung von nur einem Sauerstoffatom genügende Strommenge; sie erhielten wenig p-Xylohydrochinon, etwas mehr eines indifferenten Anhydrierungsprodukts, p-Xylylendioxyd, und ausserdem p-Toluylaldehyd.

Um das eine Methyl bis zu Carboxyl oxydieren zu können, war es nach unseren bisherigen Erfahrungen nötig, die Löslichkeit des p-Xylols zu erhöhen und mehr Strom aufzuwenden; bei der Aufarbeitung haben wir nur die Produkte der Seitenkettenoxydation berücksichtigt.

¹⁾ Soc. **91**, 258 (1907).

²⁾ B. **47**, 2018 (1914).

Folgendes sind die günstigsten Versuchsbedingungen: 10,6 gr p-Xylol in 180 cm³ n. Schwefelsäure suspendiert, werden im Bleitopf mit 0,015 Amp./cm² bei 60° oxydiert, wobei die mit 5-n. Schwefelsäure beschickte Tonzelle mit der Kathode als Rührer wirkt. Es wurden 16 Amp.-Stunden, d. h. die zur Oxydation bis zu p-Toluylsäure berechnete Strommenge, durchgesandt. 9,7 gr p-Xylol wurden verbraucht, und 2,85 gr p-Toluylaldehyd (25,94 %) neben 0,80 gr (6,45 %) p-Toluylsäure erhalten. Es entstand also wie an Platinanoden der Aldehyd als Hauptprodukt; zählt man die Stoffausbeute an Aldehyd und Säure zusammen, so ergab das p-Xylol 32,39 % Stoffausbeute an Produkten der Seitenkettenoxydation, gegen 44,6 % beim p-Tolunitril; die p-Toluylsäure mit nur 14,2 % Ausbeute an Terephtalsäure fällt gegenüber diesen Zahlen stark ab. Stellt man dagegen die maximalen Stoffausbeuten an Carbonsäure aus Methylderivat zusammen, so ist die Reihenfolge p-Tolunitril mit 37 % p-Cyanbenzoësäure, p-Toluylsäure mit 14,2 % Terephtalsäure und p-Xylol mit 6,45 % p-Toluylsäure. Das Cyan hat also, nicht nur unter den hier genannten, sondern von allen bisher geprüften Substituenten den günstigsten Einfluss auf eine normale Seitenkettenoxydation bis zur Carboxylgruppe; denn *J. Sebor*¹⁾ erhielt aus der p-Toluolsulfosäure, einem Material, das durch seine unbegrenzte Wasserlöslichkeit einen grossen Vorsprung vor den von uns untersuchten Stoffen besitzt, im günstigsten Fall nur 34,3 % Stoffausbeute an p-Sulfobenzoësäure.

3. o-Tolunitril.

a) Oxydation von o-Tolunitril an Bleidioxydanoden.

Nachdem die ersten elektrolytischen Versuche ergeben hatten, dass das o-Tolunitril ungemein leicht der Verseifung zu o-Toluylsäure anheimfällt, wurde diesem Übelstand durch eine energische Kühlung begegnet. Gleichzeitig fanden wir, dass nur mit niedriger Stromdichte gearbeitet werden darf.

5,85 gr (0,05 Mol.) o-Tolunitril wurden im Bleitopf durch eine rotierende Kathodenzelle in 170 cm³ n. Schwefelsäure suspendiert und mit einer anodischen Stromdichte von 0,0078 Amp./cm² oxydiert; die Strommenge war 24 Amp.-Stunden und betrug somit das Dreifache der für die Oxydation von Methyl zu Carboxyl berechneten. Zur Kühlung enthielt der Anodenraum eine wasserdurchflossene Glas-

¹⁾ Z. El. Ch. **9**, 370 (1903).

schlange, und ausserdem war der Bleitopf von Eis umgeben. 5,35 gr des angewendeten o-Tolunitrils waren verbraucht; an Produkten liess sich aus der Lösung durch neutrales Bleiacetat etwas Phtalsäure fällen, während das Filtrat an Äther 0,42 gr o-Cyanbenzoësäure abgab, was einer Ausbeute von nur 6,25 % entspricht. Die o-Cyanbenzoësäure wurde wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bildete weisse Nadeln, die in Wasser und Benzol schwer löslich sind und bei 183° schmelzen. *Hoogewerff* und *van Dorp*¹⁾ geben als Smp. 180—190° an; die o-Cyanbenzoësäure verwandelt sich beim Schmelzen in Phtalimid.

0,013115 gr Subst. gaben 1,26 cm³ N₂ (27°, 717 mm)

C₈H₅O₂N Ber. N 9,53 %

Gef. „ 9,92 %

Die beim p-Tolunitril zu erzielende Verbesserung in der Ausbeute durch Anwendung von Aceton-Schwefelsäuremischungen als Elektrolyt erwies sich hier als ungünstig, weil die unvermeidlichen, aus dem Aceton bzw. aus dessen Angriff stammenden dunklen Nebenprodukte die Krystallisation der o-Cyanbenzoësäure völlig verhinderten.

Lässt man aber beim Arbeiten in wässriger Schwefelsäure die Temperatur steigen, um die Löslichkeit des o-Tolunitrils zu steigern und damit die Ausbeute zu verbessern, so erhält man nur ein Gemisch von o-Toluylsäure und Phtalsäure.

b) Oxydation von o-Toluylsäure.

Die bei der elektrochemischen Oxydation des o-Tolunitrils stets in kleinen Mengen auftretende Phtalsäure entsteht über o-Toluylsäure, denn diese gibt, bei etwa 60° elektrochemisch oxydiert, Phtalsäure, aber im günstigsten Versuch, 6,8 gr o-Toluylsäure in einer Mischung von 100 cm³ Aceton und 80 cm³ 2-n. Schwefelsäure (Stromdichte an der Anode 0,0156 Amp./cm², Strommenge 48 Amp.-Stunden) nur 5,07 % Stoffausbeute. Wir isolierten die Phtalsäure auf Grund der Unlöslichkeit ihres Bleisalzes und wiesen sie durch Umwandlung in ihr Anhydrid und durch die Fluoresceïnprobe nach.

Die niedrige Ausbeute ist leicht verständlich, da gleichzeitig ein völliger Abbau bis zu Kohlendioxyd und Wasser stattfindet. Bei einem messenden Versuch erhielten wir aus 1,36 gr o-Toluylsäure nach 7,49 Amp.-Stunden noch 1,11 gr zurück, und die verschwundenen

¹⁾ B. 25, Ref. 910 (1892).

0,25 gr gaben 0,4444 gr statt 0,6466 gr CO_2 ; der Abbau zu Kohlendioxyd ist also zu 68,71 % der betreffenden Menge erfolgt.

Dieser Befund erklärt gleichzeitig die bescheidenen Ausbeuten bei der elektrochemischen Oxydation des o-Tolunitrils; zweifellos bilden die freien p-Stellen im Kern die Einfallsporte für Hydroxylgruppen, und die entstandenen Phenole fallen dann leicht dem oxydativen Abbau anheim. Was an Material erhalten bleibt, geht in o-Cyanbenzoësäure über; der günstige Einfluss des Cyans auf den normalen Verlauf der Oxydation ist also vorhanden. Aber als weitere Störung tritt die starke Verseifung des Nitrils hervor, die vielleicht, ähnlich wie bei der zuerst von *Radziszewsky*¹⁾ durchgeführten Umwandlung von Benzonitril in Benzamid mit Wasserstoffperoxyd, durch die Oxydationswirkung des anodischen Sauerstoffs begünstigt wird. Ist sie erfolgt, so hat naturgemäss der gute Einfluss des Cyans ein Ende.

4. m-Tolunitril.

Dass es nicht die unbehinderte Möglichkeit zur Kernhydroxylierung allein ist, die beim o-Tolunitril so ungünstige Ergebnisse zeitigt, beweist das Verhalten des m-Tolunitrils. Wir geben hier, ohne lange Schilderung der verschiedenen Versuche, welche zu diesem besten Schlussresultat führten, nur die günstigsten Bedingungen an.

5,85 gr m-Tolunitril (0,05 Mol.) werden, gelöst in einer Mischung von 100 cm³ Aceton und 80 cm³ 2-n. Schwefelsäure, im Bleitopf mit guter Wasserkühlung und unter Verwendung der Kathodenzelle als Rührer elektrolysiert mit 0,0078 Amp./cm² anodischer Stromdichte und mit 20 (statt ber. 8) Amp.-Stunden.

Das Aceton wurde im Wasserbad vertrieben, dann das unveränderte m-Tolunitril (0,45 gr) durch Destillation mit Wasserdampf verjagt und endlich die reichlich gebildeten, durch die hohe Temperatur zusammengeballten Harze (1,4 gr) abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde mit Äther die entstandene m-Cyanbenzoësäure extrahiert: sie war aber stets dunkel gefärbt, denn insofern unterscheiden sich die Versuche mit m-Tolunitril sehr unvorteilhaft von denen mit o- und p-Tolunitril, dass hier eine starke Harzbildung und Dunkelfärbung eintritt, die bei Anwendung der Mischung von Aceton und Schwefelsäure noch störender in Erscheinung tritt. Nur durch Entfärbung mit Tierkohle erhielten

¹⁾ B. 18, 355 (1885).

wir die m-Cyanbenzoësäure aus heissem Wasser schliesslich als feines weisses Pulver vom Smp. 217°. Die Ausbeute betrug 1,9 gr oder 28,05%.

0,011105 gr Subst. gaben 1,05 cm³ N₂ (27°, 717 mm)

C₈H₅O₂N Ber. N 9,53%

Gef. „ 9,77%

Durch Erhöhung der Stromdichte lässt sich die Ausbeute noch etwas steigern, doch ist das Material dann noch dunkler gefärbt und noch schwerer zu reinigen.

Das von *P. Kattwinkel* und *R. Wolfenstein*¹⁾ mit Kaliumpersulfat durchgeführte chemische Parallelexperiment ergab nur 10% m-Cyanbenzoësäure; als Hauptprodukt wurde ein hochmolekularer, phenolartiger amorpher Körper gebildet. Etwas ähnliches sind vermutlich die bei der Elektrolyse entstandenen Harze; um Polymerisation des m-Cyanbenzylalkohols durch Säure an der Anode handelt es sich offenbar nicht, denn das Harz ist stickstofffrei.

Für das Vorhandensein von Aldehyd fanden wir keinerlei Anhaltspunkte; das Cyan begünstigt also auch in der m-Stellung den normalen Verlauf der Oxydation der Methylseitenkette zum Carboxyl.

5. Benzylcyanid.

Die Stellung des Cyans im Benzylcyanid macht die Wasserstoffatome der Methylengruppe reaktionsfähig; das ist gefährlich gegenüber einem so energischen Oxydationsmittel wie dem anodischen Sauerstoff. In der Tat hat es sich gezeigt, dass unter allen von uns geprüften Versuchsbedingungen stets Spaltung der Molekel und Bildung von Benzaldehyd und Benzoësäure erfolgt.

Da nun schon *T. Slawik*²⁾ bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes der Phenylelessigsäure unter den Bedingungen der *Kolbe*'schen Synthese neben andern Produkten Benzylalkohol und Benzaldehyd erhalten hatte und dieser Befund später von *J. Petersen*³⁾ bestätigt wurde, so erhob sich die Frage, ob das Benzylcyanid in unserem Versuche zuerst zu Phenylelessigsäure verseift werde.

11,7 gr Benzylcyanid (0,1 Mol.) wurden in 175 cm³ n. Schwefelsäure suspendiert und mit 0,0156 Amp./cm² anodischer Stromdichte und 18 Amp.-Stunden elektrolysiert, während die rotierende Kathodentonzelle die Rührung besorgte. Unverbraucht blieben 5,2 gr, verbraucht wurden also 6,5 gr Benzylcyanid, die bei der Verseifung 0,9453 gr Ammoniak liefern könnten. Die Destillation der vereinigten Anoden- und Kathodenlösung mit Alkali ergab 0,2086 gr Ammoniak, oder 22% der erwarteten Menge. Da aber nur 0,7 gr Benzoësäure (10,3% Stoffausbeute) und 0,05 gr Benzaldehyd (0,85% Stoffausbeute) gefasst wurden, so lässt sich aus diesem Versuch kein Schluss für oder

¹⁾ B. 37, 3225 (1904).

²⁾ B. 7, 1051 (1874).

³⁾ Jahrb. d. Elektrochemie 4, 348 (1897).

gegen die Annahme einer vorherigen Verseifung ziehen. Bei einem andern Versuch, bei 60°, wurden 7,7 gr Benzylecyanid verbraucht, und 1,9 gr Benzoëssäure (23,67 %), 0,08 gr Benzaldehyd (1,14 %) und 0,2016 gr Ammoniak (17,99 %) erhalten. Hier liegen nun die Verhältnisse gerade umgekehrt wie beim vorhergehenden Versuch: die Menge der stickstofffreien Oxydationsprodukte beträgt mehr, als was dem Ammoniak entspricht. Die Folgerung liegt nahe, dass Ammoniakausbeute und Benzoëssäurebildung in keinem Zusammenhang stehen, oder dass die Oxydation auch im Benzylecyanid sofort an der Methylengruppe angreift und dadurch das Cyan abgespalten wird.

An Platinanoden ist die oxydative Zerstörung des Benzylecyanids noch stärker als an Bleidioxydanoden; es waren wieder Benzaldehyd und Benzoëssäure entstanden.

Es ergibt sich somit, dass am Benzylecyanid der Einfluss des Cyans auf die elektrochemische Oxydation nicht untersucht werden kann, weil eben unverzüglich Spaltung der Molekel eintritt. Man erhält übrigens an Bleidioxydanoden auch aus Phenyllessigsäure dieselben Produkte wie aus Benzylecyanid, oder wie aus Phenyllessigsäure an Platinanoden.

6. Zusammenfassung.

a) Benzonitril wird durch elektrochemische Oxydation weitgehend abgebaut; daneben tritt Hydroxylierung des Benzolkerns ein unter Bildung des Nitrils der Hydrochinoncarbonsäure und von Brenzcatechin.

b) p-Tolunitril wird elektrochemisch an Bleidioxydanoden ausnehmend glatt zu p-Cyanbenzoëssäure oxydiert; die Gesamtausbeute an dieser und an Terephthalsäure beläuft sich im günstigsten Fall bis auf 44,6 %.

c) p-Toluylsäure wird an Bleidioxydanoden in Aceton-Schwefelsäuremischung mit über 14 % Ausbeute zu Terephthalsäure oxydiert.

d) p-Xylol liefert an Bleidioxydanoden in der Wärme und mit Stromüberschuss als Hauptprodukt p-Toluylaldehyd, daneben p-Toluylsäure; aus b, c und d lässt sich ableiten, dass das Cyan die Bildung von Carboxyl aus Methyl ganz besonders begünstigt.

e) o-Tolunitril liefert an Bleidioxydanoden bei starker Kühlung bis zu 6,25 % o-Cyanbenzoëssäure; daneben findet weitgehender Abbau und, sobald nicht genügend gekühlt ist, Verseifung zu o-Toluylsäure und Oxydation dieser letzteren zu Phthalsäure statt.

f) o-Toluylsäure liefert an Bleidioxydanoden in Aceton-Schwefelsäuremischung bis zu 5 % Phthalsäure; daneben tritt starker Abbau ein.

g) m-Tolunitril gibt in Aceton-Schwefelsäuremischung an Bleidioxidanoden bis zu 28% m-Cyanbenzoësäure; daneben entstehen, mehr als bei den Isomeren, dunkle harzige Produkte.

h) Benzylcyanid erleidet unter allen Bedingungen der elektrochemischen Oxydation Angriff und Spaltung an der Methylengruppe; die einzigen Produkte sind Benzaldehyd und Benzoësäure, wie aus Phenyllessigsäure.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, September 1921.

Sur les dérivés nitrés de l'hydroquinone

par

F. Kehrmann, M. Sandoz et Raoul Monnier.

(7. 10. 21.)

La théorie laisse prévoir la formation de six corps différents lors de la nitration de l'hydroquinone, pourtant la mononitrohydroquinone¹⁾ et une dinitrohydroquinone²⁾ sont seules connues.

La seconde de ces substances s'obtient par nitration de la diacétylhydroquinone, la première a été préparée par une méthode toute différente, notamment en oxydant de l'orthonitrophénol par le persulfate d'ammonium.

Nous avons cherché à obtenir de nouveaux résultats en faisant varier les conditions, sous lesquelles s'effectuait l'expérience; l'observation de l'un d'entre nous, qui remarqua que la monobenzoylhydroquinone se nitre au lieu de se nitroser, lorsqu'on la dissout dans le nitrite d'amyle, nous encouragea à entreprendre cette étude.

Un examen du corps nitré ainsi formé révèle son identité avec l'éther monobenzoylé de la nitrohydroquinone préparée par *Elbs*. Cela nous a conduits à observer, comment se comportaient les éthers benzoylés de l'hydroquinone, lorsqu'on les nitre, et nous avons obtenu les résultats suivants.

¹⁾ K. *Elbs*, J. pr. [2] **48**, 179 (1893).

²⁾ R. *Nietzki*, A. **215**, 143 (1882).