ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE OXYDATION VON *p*-TOLUYLSÄURE.

Von Dr. H. Labhardt und R. Zschoche.

Unseres Wissens nach war es Elbs¹⁾, der zuerst Methylgruppen in aromatischen Verbindungen der elektrolytischen Oxydation unterwarf. *p*-Nitrotoluol lieferte in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure *p*-Nitrobenzylalkohol; ausdrücklich erwähnt wird in jener Abhandlung der Nichteintritt einer Bildung von *p*-Nitrobenzoesäure. In einer noch unveröffentlichten Arbeit gelang es indessen einem von uns, zu zeigen, dass *p*-Nitrotoluol in 80prozentiger Schwefelsäure gelöst und der elektrolytischen Oxydation unterworfen, ausser dem Alkohol auch *p*-Nitrobenzaldehyd liefert und dass ebenso *o*-Nitrotoluol unter den gleichen Bedingungen die entsprechenden Derivate der Orthoreihe giebt. Diese Versuche sind vor einiger Zeit von anderer Seite²⁾ auch ausgeführt worden und haben zum Teil die gleichen Resultate ergeben. — Bei allen diesen Oxydationen scheint indessen die mehr oder weniger konzentrierte Schwefelsäure, welche man als Lösungsmittel oder zum Erhöhen der Leitfähigkeit anzuwenden genötigt ist, eine störende Rolle zu spielen. Bei ihrer Gegenwart bilden sich stets Ueberschwefelsäure und Ozon, so dass man nur schwer in der Lage ist, festzustellen, ob eine eingetretene Oxydation wirklich durch den elektrolytisch entwickelten Sauerstoff hervorgerufen wurde oder bloss in der Anwesenheit jener kräftig oxydierenden Substanzen ihre Ursache hat. Ausserdem verändert die Schwefelsäure sehr häufig noch durch Kondensationen und dergl. Reaktionen die wirklich entstandenen Oxydationsprodukte, wodurch die Einsicht in derartige Vorgänge noch mehr erschwert wird.

Diese Ueberlegungen führten uns zu dem Gedanken, aromatische, mit Methylgruppen behaftete Verbindungen in alkalischer Lösung elektrolytisch zu oxydieren. Wir veröffentlichen hier einige mit *p*-Toluylsäure ausgeführte Ver-

suche; Untersuchungen mit andern derartigen Körpern sind im Gange, und wir hoffen in Bälde mehr über diesen Gegenstand bekannt geben zu können.

Die zu unseren Untersuchungen verwendete *p*-Toluylsäure wurde dargestellt aus dem käuflichen *p*-Toluylaldehyd durch Oxydation mit Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,3 bis 1,36). Die nachträgliche Destillation mit Wasserdampf liefert ein vollkommen reines Produkt.

Vergleichswegen wurden zuerst auch hier einige Oxydationen in konzentrierter schwefelsaurer Lösung vorgenommen. Die anfangs farblose klare Flüssigkeit wird schon nach kurzer Einwirkung des Stromes dunkel und trübt sich. Die Aufarbeitung gab meist nur einen Teil des Ausgangsmaterials zurück; die grösste Menge ist in eine zähe Schmiere verwandelt, aus welcher sich kein einheitlicher Körper isolieren lässt.

Oxydation in alkalischer Lösung. Es zeigte sich auch hier, wie in andern derartigen Fällen, dass nur ein ganz systematisch durchgeführtes Studium der Reaktionsbedingungen zu einem Resultate führen kann. Ausser den Hauptfaktoren, Badspannung und Stromdichte, welche besonders einen organisch-elektrochemischen Vorgang beherrschen, erwiesen sich noch von wesentlichem Einfluss: die Konzentration der Lösungen, ihr Alkaligehalt und die Natur der Anode.

Aufarbeitung der Reaktionsprodukte. Die Anzahl der theoretisch denkbaren Verbindungen, welche durch Oxydation der *p*-Toluylsäure entstehen könnten, ist ziemlich beträchtlich. In erster Linie ist wohl die Bildung des entsprechenden Alkohols nicht ausgeschlossen. Das Auftreten des Aldehyds ist deshalb kaum denkbar, weil derselbe sich durch die Einwirkung des Alkalis zu Alkohol und Säure umlagern würde, daneben müsste auch nach Grimaux¹⁾ Xylylenalkohol nachweisbar sein. Ferner waren zu er-

1) Diese Zeitschrift 2, 522.

2) Bull. soc. chim. XXV (1901), 852.

1) Jahresbericht für Chemie 1870, 535.

warten Terephtalsäure und eventuell durch weitere Oxydation derselben entstandene Spaltungsprodukte, wie aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, abgesehen von der Möglichkeit der Bildung von Stilben-, Diphenylmethan- u. s. w. Derivaten. Es stellte sich aber bald heraus, dass neben unveränderter *p*-Toluylsäure die Reaktionsflüssigkeit stets nur zwei der genannten Verbindungen enthält: Terephtalsäure und Kohlensäure. Wir verzichten daher auf die Mitteilung der zahlreichen Methoden, welche verwendet wurden, um andere Derivate nachzuweisen. Die aus dem Alkali elektrolitisch abgeschiedenen Hydroxylionen erweisen sich demgemäss als ein sehr energisches Oxydationsmittel, bei längerer Einwirkung derselben wird auch die Terephtalsäure, welche sonst sehr beständig ist, ganz verbrannt. Die Gegenwart von Kohlendioxyd lässt sich erkennen an dem Aufschäumen der oxydierten Lösung beim Versetzen mit Säure und an dem Fehlen von Ausgangsmaterial, ohne dass die entsprechende Menge Terephtalsäure oder einer andern Substanz auftritt. Es ist freilich noch zu bemerken, dass der nicht absorbierte Sauerstoff kohlenoxydhaltig ist, aber so wenig, dass eine quantitative Bestimmung desselben vernachlässigbar ist. — Nach diesen Befunden gestaltet sich das Aufarbeiten der Reaktionsflüssigkeit sehr einfach: Ansäuern mit Salz- oder Schwefelsäure und Ausziehen des entstandenen Niederschlages mit heissem Wasser. Die unveränderte Toluylsäure geht in Lösung, die Terephtalsäure bleibt zurück und kann nach dem Trocknen sofort gewogen werden.

Als Stromquelle diente für Arbeiten bis zu einer Spannung von 20 Volt eine kleine Akkumulatorenbatterie; für höhere Spannungen benutzten wir den Strom der hiesigen Centrale. Mit Hilfe des von Classen und Löb empfohlenen Mittelleitersystems gelang es leicht, Ströme bis zu einer Spannung von 110 Volt abzuzweigen.

Der elektrolitische Trog. Es hatte sich die Notwendigkeit gezeigt, die Stromausbeute durch das Sauerstoffdefizit zu messen. Die Anordnung des Gefässes ist also gegeben durch die Forderung, den Sauerstoff, entstanden aus nicht in Reaktion getretenen Hydroxylionen, den Messapparaten zuzuführen. Ferner erlaubt unsere Einrichtung, die in einer späteren Mitteilung

beschrieben werden soll, eine kräftige innere Mischung durch einen mit Quecksilberverschluss versehenen Rührer, das Einfüllen von Flüssigkeiten und ein rasches Austauschen der Elektroden ohne Störung des Betriebes. Die Kathode befand sich in einer mit verdünnter Alkalilauge beschickten Tonzelle, welche gegen den Anodenraum gasdicht verschlossen war, so dass der entwickelte Wasserstoff ganz unabhängig vom Sauerstoff entweichen konnte.

Um die zu den Versuchen verwendeten Strommengen genau bestimmen zu können, wurde mit dem Trog eine Kontrollzelle in den Stromkreis eingeschaltet. Der in ihr durch Zersetzung von Kalilauge entwickelte Sauerstoff konnte ebenfalls unabhängig vom Wasserstoff gemessen werden. Auf diese Weise konnte festgestellt werden, wie viel von dem durch eine bestimmte Strommenge erzeugten Sauerstoff im Arbeitstrog zur Oxydation der Toluylsäure zurückgehalten wurde. Beide Tröge befanden sich in einem grossen mit Wasser gefüllten Gefäss, damit das Gas in beiden Fällen die gleiche Temperatur hatte. Auch für Druckgleichheit war gesorgt.

Die Elektroden. Als Kathode diente durchweg eine Spirale aus Kupferdraht. Als Anodenmaterial hat sich nur blankes Platin bewährt. In einer Versuchsreihe wurden unter sonst genau gleichen Bedingungen die Sauerstoffmengen gemessen, welche bei Anwendung von Anoden aus verschiedenem Material, von *p*-Toluylsäure absorbiert wurden. Die Anoden bestanden aus Blechen von 2 qcm Oberfläche; folgende Metalle kamen zum Vergleich: Platin blank, Platin platinirt, Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Eisen und Quecksilber (auch mit einer Oberfläche von 2 qcm). Die Lösung ist folgendermaassen zusammengesetzt:

10 g *p*-Toluylsäure, 12 Mol. *KOH*, 350 ccm Wasser.

Stromstärke: 2 Amp.; ND_{100} war also = 100; Spannung 14 Volt; Temperatur: 18 bis 19°.

Beim blanken Platinblech wurde am meisten Sauerstoff absorbiert; Platinschwarz ist viel weniger günstig. Beim Quecksilber wird zwar fast aller Sauerstoff absorbiert, aber unter Bildung von HgO , so dass auf die Toluylsäure nichts übertragen wird. Dasselbe gilt auch mehr oder weniger bei Anwendung von Gold- und Silberanoden. Kupfer bleibt zwar blank, die Flüssigkeit

trübt sich aber bald von suspendiertem Kupferoxydhydrat, eine Oxydation der organischen Substanz findet nur in ganz geringem Maasse statt. Eisen und Nickel werden zwar nicht angegriffen, beeinflussen aber die Stromausbeute sehr ungünstig.

Resultate.

1. Einfluss der Konzentration. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass die Anodenflüssigkeit während der Elektrolyse durch Zusatz von Wasser — in Mengen von 50 ccm — immer mehr verdünnt wurde; nach jeder Verdünnung wurde bestimmt, wieviel Sauerstoff die Flüssigkeit zurückhielt.

Anodenflüssigkeit: 10 g *p*-Toluylsäure; 8 Mol. *KOH*.

Stromstärke: 2 Amp.; Anode: 50 qcm Platinblech, ND_{100} : 4.

Spannung: 14 Volt; Temperatur: 14°.

In der folgenden Tabelle 1 giebt die obere Zahlenreihe das jeweilige Volum der Anodenflüssigkeit; die unteren Reihen zeigen, wieviel vom gebotenen Sauerstoff absorbiert wurde (Gewichtsprozente).

Tabelle 1.

Vol. der Anodenfl.: ccm		200	250	300	350	400	450	500
Absorbierter } I		40,9	34,9	32,7	31,1	30,2	29,6	29,1
Sauerstoff } II		39,3	34,8	32,7	31,5	29,7	29,5	29,6

Es zeigt sich somit, dass unter diesen Bedingungen eine Verdünnung der Anodenflüssigkeit die Stromausbeute herabsetzt. Das gleiche Verhalten zeigen auch Lösungen mit anderen Alkalimengen (2, 4, 6, 10, 12, 14 Mol. *KOH*), aber unter sonst unveränderten Bedingungen. Eine andere Versuchsreihe mit grösserer Stromdichte (Anode: 2 qcm Platinblech, Stromstärke: 2 Amp., $ND_{100} = 100$) ergab dagegen das umgekehrte Resultat, wie aus folgender Zusammenstellung (Tabelle 2) hervorgeht.

Anodenflüssigkeit: 10 g *p*-Toluylsäure, 14 Mol. *KOH*.

Tabelle 2.

Vol. der Anodenfl.: ccm		300	350	400	450	500	550
Absorbierter } I		43,0	44,9	47,7	55,8	54,9	52,8
Sauerstoff } II		46,5	43,3	52,3	55,4	53,9	53,1

2. Einfluss der Alkalimenge. Anodenflüssigkeit: 10 g *p*-Toluylsäure, 2 Mol. *KOH*, ursprünglich gelöst in 300 ccm Wasser. Während des Versuchs wurde *KOH* molekülweise zu-

gegeben. 1 Mol. *KOH* (bezogen auf 10 g Säure) war in 8,2 g Lauge enthalten. Das Volum der Flüssigkeit steigt von 300 auf 366 ccm.

Stromstärke: 2 Amp., Anode: 2 qcm Platinblech, ND_{100} : 100.

*Spannung: 14 Volt, Temperatur: 14°.

(Siehe Tabelle 3, S. 96.)

Hieraus ist ohne weiteres ersichtlich, dass eine Verstärkung des Alkaligehaltes einen günstigen Einfluss auf die Sauerstoffabsorption ausübt. Eine ähnliche Versuchsreihe wurde auch bei geringerer Stromdichte ausgeführt; sie ergab ein entsprechendes Resultat.

3. Einfluss der Stromdichte. Die wesentliche Bedeutung dieser Grösse ersieht man aus der Tabelle 4, S. 96. In der oberen Reihe sind die Stromdichten in Amp. pro 100 qcm angegeben, in den unteren die Gewichtsprozente des absorbierten Sauerstoffs. Die Stromdichten $ND_{100} = 4$ bis 50 wurden so erhalten, dass Platinbleche von 50 bis 4 qcm Oberfläche mit 2 Amp. Stromstärke als Anoden dienten. Für die höheren Dichten kam ein Blech von 2 qcm mit steigenden Stromstärken von 0,5 bis 4,5 Amp. zur Verwendung.

Anodenflüssigkeit: 10 g *p*-Toluylsäure, 12 Mol. *KOH*, 350 ccm Wasser.

Spannung: 14 Volt, Temperatur: im Mittel 18°.

Mit steigender Stromdichte findet also auch ein Ansteigen der Oxydationswirkung statt bis zu 25 bis 50 Amp. pro 100 qcm; nimmt alsdann die Dichte noch zu, so fällt die Stromausbeute wieder. Dies bezieht sich auf die gesamte Sauerstoffabsorption, ohne Rücksicht auf das Oxydationsprodukt. Bezieht man jedoch die Stromausbeute nur auf die Menge der gebildeten Terephthalsäure, so zeigt sich, dass, um so mehr von der letzteren entsteht, je geringer die Stromdichte ist; mit zunehmender Stromdichte wird die Menge der vollständig verbrannten Substanz grösser.

4. Einfluss der Spannung des Arbeitsstromes. Wie nicht anders zu erwarten war, spielt auch diese Grösse eine wichtige Rolle bei der Oxydation von *p*-Toluylsäure. Es ist ja genügend bekannt und wurde besonders in neuerer Zeit durch die bemerkenswerten Arbeiten von Dony-Hénault¹⁾ auch für einen Fall der elektrolytischen Oxydation von organischen Ver-

1) Diese Zeitschrift 6, 533 und 7, 57.

Tabelle 3.

Moleküle <i>KOH</i>		2	4	6	8	10	11	12	13	14
Absorbierter Sauerstoff	I	6,3	11,3	9,1	12,3	17,3	20,2	30,5	35,8	41,5
	II	7,9	11,3	7,4	11,2	16,8	20,4	30,8	36,5	45,3

Tabelle 4.

	4,0	4,4	5,0	5,7	6,6	8	10	13,3	20	25	50	75	100	125	150	175	200	225	250
I	27,1	25,0	23,5	25,4	27,6	29,4	32,1	34,0	40,7	56,6	53,2	42,6	20,3	19,2	19,4	17,2	16,8	15,3	8,4
II	28,4	25,6	25,0	25,0	27,9	27,7	31,8	34,8	38,9	—	55,4	41,3	20,5	20,9	19,1	17,6	16,1	14,5	—

Tabelle 5.

Spannung	6,25	8,4	10,4	12,4	14,4	16,4	18,4	20,7	30	40	50	60	70	80	90	100	115
Absorbierter Sauerstoff	11,8	12,8	12,2	13,9	13,9	—	15,8	17,5	17,9	18,9	19,7	20,3	21,0	20,4	21,6	23,2	24,2
Gewichtsprozente	11,8	14,4	14,8	12,3	13,9	11,5	14,2	15,5	19,2	20,5	19,2	20,6	20,5	22,9	23,1	23,6	23,0

bindungen nachgewiesen, dass die Wirkung eines elektrolytisch abgeschiedenen Ions wesentlich vom Potential abhängt, mit welchem dasselbe die Lösung verlässt. Wir geben hier eine ähnliche Tabelle wie die oben angeführten, um die Wirkung der Anodenspannung zu illustrieren (siehe Tabelle 5).

Anodenflüssigkeit: 10 g *p*-Toluylsäure, 12 Mol. *KOH*, 350 ccm Wasser, Anode: 50 qcm Platinblech. Stromstärke für den linken Teil der Tabelle bis 20,7 Volt: 1 Amp.; für den Teil rechts von 30 Volt an: 3 Amp. Mittlere Temperatur: 18°.

Wenn auch die Ergebnisse der beiden Reihen nicht besonders gut übereinstimmen, so ist doch aus dieser Zusammenstellung ohne weiteres ersichtlich, dass mit steigendem Anodenpotential die Menge des zur Oxydation verwendeten Sauerstoffs ebenfalls steigt. Was die Ausbeute an Terephtalsäure anbelangt, so liegen hier die Verhältnisse ähnlich wie bei der Stromdichte. Bei den niederen Spannungen entweicht der grösste Teil des Sauerstoffs unverwendet, was aber absorbiert wird, liefert grösstenteils Terephtalsäure. Bei den höheren Spannungen dagegen wird zwar mehr Sauerstoff aufgenommen, die Ausbeute an Terephtalsäure sinkt jedoch bis auf Null, zu Gunsten der Bildung von Kohlensäure.

In einer besonderen Versuchsreihe wurde endlich noch untersucht, ob vielleicht eine höhere Temperatur der Flüssigkeit einen günstigen Einfluss auf den Verlauf der Oxydation ausübt. Es zeigte sich aber, dass die Temperatur nur eine ganz unwesentliche, vernachlässigbare Rolle spielt.

Aus den obigen kurzen Mitteilungen glauben wir vorläufig folgende Schlüsse ziehen zu dürfen:

1. Bei der elektrolytischen Oxydation von *p*-Toluylsäure (und wahrscheinlich bei der Oxydation von organischen Substanzen überhaupt) kommt es nicht nur auf die Stromdichte und das Anodenpotential an, sondern auch auf andere, den Strom nicht direkt beeinflussende Grössen: Konzentration der Lösungen, Anwesenheit von anderen Stoffen in mehr oder weniger grosser Menge (im vorliegenden Falle von *KOH*), Natur des Anodenmaterials; bei anderen Verbindungen wird vielleicht auch noch die Temperatur in Betracht zu ziehen sein.

2. Nach unseren Erfahrungen wird es nicht möglich sein, *p*-Toluylsäure mit quantitativer Stromausbeute in Terephtalsäure überzuführen. Arbeitet man mit hohen Stromdichten und Anodenpotentialen, so wird zwar viel Sauerstoff aufgenommen, aber derselbe wirkt so energisch, dass er die Substanz grösstenteils verbrennt; will man dagegen möglichst viel Terephtalsäure erzeugen, so muss man solche Bedingungen wählen, bei welchen ein grosser Prozentsatz des Sauerstoffs unwirksam entweicht.

Wir verzichten zur Zeit noch darauf, einen Versuch zu machen, die von uns ausgeführten Beobachtungen, welche zum Teil sehr bemerkenswert sind, theoretisch zu erklären. Es kann dies erst dann geschehen, wenn diese Verhältnisse an Hand von galvanometrischen Messungen bis in alle Einzelheiten studiert sind. Wir hoffen in absehbarer Zeit mehr hierüber berichten zu können.

Chemieschule Mülhausen i. Els.

(Eingegangen: 24. Januar.)