

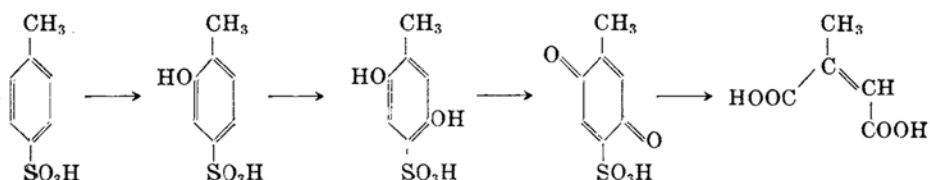
DIE ELEKTROCHEMISCHE OXYDATION DES TOLU-*p*-CHINONS.

Von Moriaki YOKOYAMA und Wataru ISHIKAWA.

Eingegangen am 31 August, 1931. Ausgegeben am 28 Oktober, 1931.

Wie einer der Autoren vor einiger Zeit an anderer Stelle⁽¹⁾ mitgeteilt hat, kann man durch elektrochemische Oxydation von 1-Methyl-benzol-sulfonsäure-(4) die Mesaconsäure erhalten. Die Entstehung wurde dabei nach folgendem Schema erklärt :

(1) M. Yokoyama, *Helv. chim. Acta.*, XIII (1930), 1257.



Es ist darnach anzunehmen, dass *o*-Kresolsulfonsäure⁽¹⁾ und Toluchinon bei elektrochemischer Oxydation auch Mesaconsäure ergaben. Daher haben wir vorliegende Untersuchung unternommen, um die Annahme über den Verlauf von *p*-Toluol-sulfonsäure zu stützen, und das bis jetzt wenig studierte Verhalten der Chinone⁽²⁾ bei Einwirkung von anodischen Sauerstoff zu erkennen.

I. Elektrochemische Oxydation von Toluchinon.

Der elektrolytische Trog, der in einem grösseren Kühlgefäss stand, bestand aus einem cylindrischen etwa 200 cm³ fassenden Glasgefäss, welches durch einen mehrfach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen wurde.

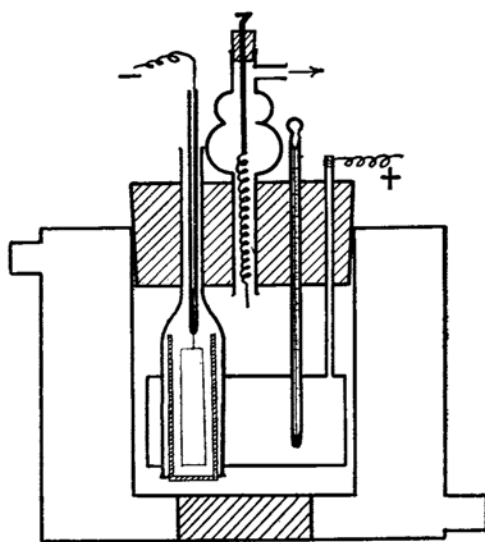


Fig. 1.

- (1) Aus der *o*-Kresolsulfonsäure wurde die Mesaconsäure durch elektrochemische Oxydation erhalten. (ibid.).
- (2) Ueber *o*-Xylochinon; M. Yokoyama, *Helv. Chem. Acta*, XII (1929), 771; Ueber Benzochinon; R. Kempf, *J. prakt. Chem.*, [2], 83 (1911).

Der Anolyt enthielt je 2.5 gm. Toluchinon⁽¹⁾ in 100 ccm 10 % iger Schwefelsäure, das Chinon war teilweise gelöst und teilweise suspendiert.

Wie Fig. 1 zeigt, befand sich die cylindrische Platinblechkathode in einem ebenfalls zylindrischen Tondiaphragma, welches mit einem Glasrohr bedeckt wurde um Gasdiffusion in den Anodenraum zu verhindern.

Der Katolyt war 10 % iger Schwefelsäure. Es wurde an einer cylindrischen Bleidioxidanode bei der anodischen Stromdichte von 0.05⁽¹⁾ Amp/cm². oxydiert. Der Elektrotyp wurde durch Eiswasserkühlung auf 10–12°C. gehalten.

Zur Erzielung einer ständigen Bewegung und einer dadurch feineren Suspension des Reaktionsgemisches wurden die Apparate auf der Platte einer kleinen Schüttelmaschine aufgestellt. Der gelb gefärbte Elektrolyt verblasste im Verlauf der Elektrolyse allmählich, bei längerer Elektrolyse verschwand die Suspension und schliesslich wurde die Flüssigkeit klar und farblos.

A. Die gas-förmigen Reaktionsprodukte: Während der Elektrolyse wurde das Kathodengas ins Freie geleitet, das Anodengas aber durch den den Anodenraum verschliessenden Gummistoffen geführt war, in die auf-fangbürette von 1 L. Inhalt (A in Fig. 2).

Die kleine Gas auffangbürette (B) war notwendig, um das Anodengas dann aufzunehmen wenn ein Teil des Gases aus (A) zum Zweck der Analyse in das Azotometer (C) übergeführt wurde. Als Sperrflüssigkeit dieser Auffang- und Messapparatur diente gesättigte, Kohlendioxyd praktisch nicht absorbierende Natriumchloridlsg.⁽³⁾ der einige Tropfen konz. Schwefelsäure und Phenolphthaleinlsg.⁽⁴⁾ zugesetzt waren.

(1) Das nötige Toluchinon stellten wir anfangs aus *o*-Toluidin (Kahlbaum) nach Angaben von K. Schnitter dar (*Ber.*, **20** (1887), 2283), erzielten aber ein unbefriedigendes Resultat. Indessen lässt sich durch eine leichte Modification des Schnitterschen Verfahrens das Chinon aus dem Reaktionsgemisch leicht abtrennen. Diese kleine Abänderung bestand im Wesentlichen darin, dass bei der Isolierung des entstandenen Chinons die mühsame Aetherextraktion durch Vakuum Destillation ersetzt wurde. Dadurch erhielten wir so reine gelbe Krystalle von Toluchinon mit der Ausbeute von 70%, dass für gewöhnlichen Zweck die Reinigung nicht nötig war. Smp. 68°C.

(2) Bei den meisten Versuchen haben wir mit Stromdichten von 0.05=Amp/cm² gearbeitet um die Versuchszeit abzukürzen, obwohl die Stromausbeute mit $D_A = 0.0125$ Amp/cm² besser als die mit $D_A = 0.05$ Amp/cm² war., Wenn die Versuch bei $D_A = 0.0125$ Amp/cm² durchgeführt wurden, wird bei den gasanalytischen Resultaten speziell daraufhingewiesen.

(3) G. Hoffmann, *Z. angew. Chem.*, **39** (1926), 401.

(4) H. Tropisch, *Z. angew. Chem.*, **39** (1926), 23.

Ein aliquoter Teil des in der Literbürette (A) aufgesammelten Gases wurde, nach dem Lesen des genauen Volum durch Azotometer (C), in die mit 35 % iger Kalilauge gefüllte Bürette (D) mit Hilfe des Dreiweghahns übergeführt, um den Gehalt des Gases an Kohlendioxyd zu ermitteln. Der Gehalt des Anodengases an Sauerstoff wurde bestimmt in einer Hempelschen Gasabsorptionspipette, die nach Franzen⁽¹⁾ mit alkalischer Natriumhydrosulfidlsg. gefüllt war, und der Gehalt an Kohlenoxyd in einer gleichen Pipette, deren Füllung aus ammoniakalischer Kupferchlorürlsg. und Kupferdrahtnetzröllchen⁽²⁾ bestand.

Einige Analysenresultat aus der grossen Reihe der durchgeführten Versuche wurden in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Gasvolumina wurden darin auf 0°C und 760 mm Druck reduziert.

Wie aus der Tabelle (1) und (2), und Kurven (Fig. 3 und 4) ersichtlich, ist das Verhalten der Anodengase nicht so unverschiedlich, doch ist die Stromausbeute bei niedriger Stromdichte besser als die bei höherer. Die Menge des Kohlenoxyds ist fast konstant. Der Sauerstoff nimmt zunächst ab

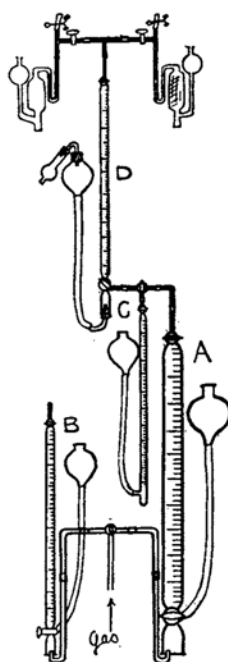


Fig. 2.

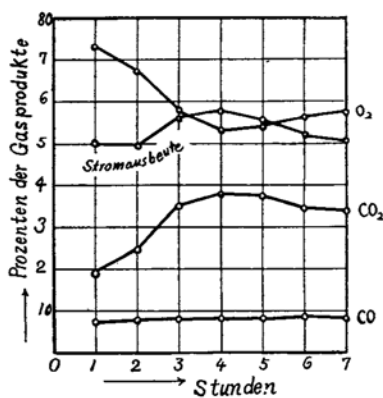


Fig. 3.

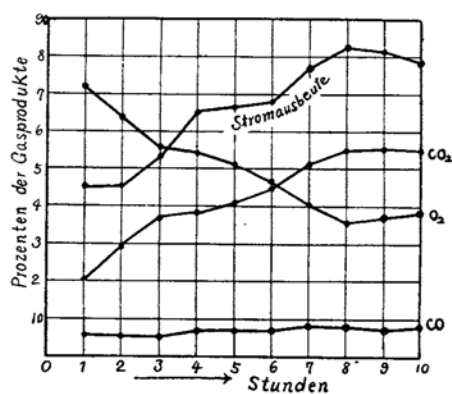


Fig. 4.

(1) Treadwell: Lehrbuch der Analyt. Chem. Bd II (11 Aufl.) 667.

(2) Ebenda 669.

Tabelle 1.

Stromstärke: 2.5 Amp. Stromdichte: 0.05 Amp./cm.²

Stunden	Gesamt Anodengas ccm.	Prozenten der aufgefangenen Gas- produkte			Verbrauchte O ₂ in Zelle (ccm) ⁽¹⁾	Strom- ausbeute ⁽²⁾
		CO ₂	CO	O ₂		
1	355.2	19.2	7.1	73.2	261.0	50.0
2	387.5	24.3	8.2	67.5	260.3	49.9
3	399.8	35.1	7.9	57.0	294.5	56.4
4	407.4	38.2	8.1	53.7	303.0	57.7
5	423.0	37.4	8.3	54.3	291.0	55.7
6	439.5	34.9	8.8	56.3	274.2	52.6
7	445.9	33.9	8.4	57.7	264.8	50.7

Tabelle 2.

Stromstärke: 0.625 Amp. Stromdichte: 0.0125 Amp./cm.².

Stunden	Gesamt Anodengas ccm.	Prozenten der aufgefangenen Gas- produkte			Verbrauchte O ₂ in Zelle (ccm) ⁽³⁾	Strom- ausbeute
		CO ₂	CO	O ₂		
1	98.8	20.4	7.4	72.4	58.8	45.2
2	106.1	29.4	6.8	63.8	62.5	45.8
3	106.1	36.1	6.4	57.6	69.0	53.0
4	82.5	38.2	7.6	54.2	85.6	65.7
5	84.8	41.2	7.5	51.3	86.8	66.6
6	88.9	45.2	7.0	47.8	87.8	67.5
7	73.5	51.1	8.4	40.5	100.5	76.5
8	80.9	55.3	8.0	36.7	106.5	82.0
9	60.5	55.3	7.6	37.1	100.6	81.5
10	75.5	54.0	8.0	38.0	101.6	78.2

- (1) Die Werte wurden erhalten durch Subtraktion der aufgefangenen Sauerstoffvolumina von 522.6 ccm. (2.5 Amp. entwickeln pro Stunde nach dem Faraday'schen Gesetz 0.7462 gm. O₂ = 522.6 cm³.)
- (2) Der in der Zelle verbrauchte O₂ in Prozenten des elektrolytisch entwickelten Sauerstoffs.
- (3) 0.625 Amp. entwickeln pro Stunde 0.1865 gm. O₂ entsprechend 130.6 ccm. und die Werte wurde berechnet wie Tabelle 1.

mit steigender Strommenge und erreicht einen Minimum Punkt, dagegen sind die Verhältnisse des Kohlendioxyds umgekehrt.

Aus diesen analytischen Daten, kann man vielleicht so folgen, dass aus Chinon zuerst Substanzen entstehen, die leichter als dieses Ausgangsmaterial zu Kohlenoxyd und Kohlendioxyd abgebraut werden. In dem Masse, wie sich diese leichter oxydierbaren Körper (z.B. Ameisensäure, Maleinsäure u.s.w.) in Anolyt anreichern, wird der elektrolytisch entwickelte Sauerstoff stärker verbraucht.

B. Die in Aether leicht löslichen Produkte. Nach beendeter Elektrolyse (Strommenge 30 F/Mol) wurde der Anolyt unmittelbar durch Ausschütteln mit Benzol vom unveränderten Chinon befreit. Der vom Chinon befreite Anolyt wurde von fünf einzelnen Versuchen gesammelt und mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Die Aetherlsg. hinterliess nach Entfernung des Aethers eine nach Ameisensäure riehende, braun gefärbte Flüssigkeit.

Um die Ameisensäure zu entfernen, wurde der Destillationsrückstand einige Mal mit frischem Aether geschüttelt und überdestilliert. Durch intensive Mischung der überdestillierten Aetherlsg. mit einem wässrigen Bariumcarbonatbrei, Trennen und Filtrieren der wässrigen Schicht und Verdampfen des Filtrats erhielten wir Bariumformiat. Nach der Entfernung der Ameisensäure erstarrte der Aetherrückstand zu einer krystallinischen Masse, die mit Wasser in einen schwer (a) und leicht löslichen Teil (b) zerlegt werden konnte. Der erstere betrug etwa 0.13 gm. und der zweite 1.9 gm.

(a) *Die in Wasser schwer lösliche Substanz:* Aus der schwer löslichen Substanz wurde wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Wasser und Vakuumsublimieren (13 mm.; 150°C.) ein weisses Krystallpulver erhalten, das Lackmuspapier rötete und zwischen 200° und 202°C. schmolz. Es war Mesaconsäure. In dieser Fraktion gab es noch eine fast schwarze krystallinische Masse, die unlöslich in heissem Wasser, löslich in Alkohol, nicht sauer gegen Lackmus war und bis 290 C°. nicht schmolz. Nach diesen Beobachtungen ist diese Substanz vermutlich ein Polymerisationsprodukte⁽¹⁾ von Toluchinon, entstanden infolge des Gegenwart von Schwefelsäure.

(b) *Die in Wasser leicht löslichen Produkte:* Diese Substanz wurde in wenig Wasser gelöst und mit Tierkohle unter Zusatz von etwa Schwefelsäure gereinigt. Aus der gereinigten Lsg. wurde durch mehrmalige Ausäthern eine weisse Substanz erhalten, die im Wesentlichen aus Maleinsäure bestand. Daraus stellten wir mit Hilfe von Bariumcarbonat das schön krystallisierende Bariumsalz der Säure her. Durch Lösen in verd. Essig-

(1) Spica, *Gazzetta Chimica Italiana*, **12**, 225. (Beilstein, 4 Aufl., VII, 646).

säure (50 %) wurde das Bariumsalz vom anderen in 50% Essigsäure schwer löslichen und als Reaktionsprodukte möglichen dicarbonsauren Salzen getrennt. Nach dem Eindampfen des Filtrats blieb ein weisser krystallinischer Rückstand, der mit wenig Wasser aufgenommen und mit Schwefelsäure vorsichtig vom Barium freigemacht wurde. Aus der so erhaltenen Lsg. erhielten wir weisse schönen Krystalle, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Aether bei 130°C. schmolzen.

Die in verdünnter Essigsäure schwer löslichen Bariumsalze konnten wir einstweilen wegen Substanzmangels nicht weiter identifizieren.

C. Die mit Aether nicht extrahierbaren Produkte: Eine Probe des nach der Extraktion mit Aether zurückgebliebene Teils des Anolyten wurde eingedampft und gegläht; sie schwärzte sich beim Glühen stark unter Verkohlungserscheinungen. Der Anolyt enthielt also noch organisches Material.

Der Anolyt wurde deshalb zunächst mit der berechneten Menge von Bariumcarbonat von der Hauptmenge Schwefelsäure befreit und das Filtrat vom Bariumsulfat mit Tierkohle gereinigt. Dann wurde die Flüssigkeit mit Bleiacetatlg. behandelt, um eventuell vorhandene Traubensäure über ihr Bleisalz zu isolieren. Das abfiltrierte und gut ausgewaschene Bleisalz wurde mit Schwefelwasserstoff in heisser wässriger Suspension zerlegt, das Sulfid filtriert und die Flüssigkeit im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in einer kleinen Menge Wasser gelöst und im Vakuum-Exsikkator eingedunstet. Hier schieden sich aus der braunen Flüssigkeit fast weisse Krystalle von Traubensäure aus, die auf Ton abgepresst und aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle umkrystalliert wurden. Die Krystalle schmolzen bei 197°–200°C. unter Schäumen.

Identifizierung der Oxydationsprodukte.⁽¹⁾

- (a) *Ameisensäure*. Das Bariumsalz wurde nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstantz getrocknet; die Analyse ergab folgende Werte:

0.1739 gm. gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0.1777 gm. BaSO₄. Gef.: Ba = 60.13%. Ber. für (CHO₂)₂ Ba: Ba = 60.42%.

Die Säure schied aus Mercurichloridlg. Mercurochlorid ab und reduzierte Silbernitratlg.

- (b) *Mesaconsäure*. Sie wurde durch Sublimation im Vakuum (13 mm.; Badtemp. 140°–150°C.) gereinigt. Smp. 201°C. (er sollte bei 204.5°C.⁽²⁾ liegen); der Mischschmelzpunkt ergab mit einem käuflichen Präparat (von Kahlbaum) 202°C.

(1) Die zur Identifizierung gebrauchte Oxydationsprodukte wurden durch mehrmaligen Versuchen erhalten.

(2) H. Mottern u. G. Keeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **53** (1931), 2347.

Anal: Subst. = 0.1165, 0.0991; CO_2 = 0.1968, 0.1671; H_2O = 0.0457, 0.0422 gr.

0.1378 gm Subst. verbrauchten 41.6 ccm 0.05-N Natronlauge.

Gef.: C = 46.07, 45.99; H = 4.39, 4.76%; Aeq-Gew. = 66.25. Ber. für $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$:
C = 46.14; H = 4.65%; Aeq-Gew. = 65.02.

- (c) *Maleinsäure*. Bei Vakuumsublimation mit Phosphorpentoxid (13 mm. Druck und 80° – 110°C .), lieferte sie ein Sublimat von Maleinsäureanhydrid⁽¹⁾ in schönen Krystallen. Das bei 51°C . schmolz. Das Bariumsalz wurde nach dem Trocknen⁽²⁾ bei 100°C . der Analyse unterworfen.

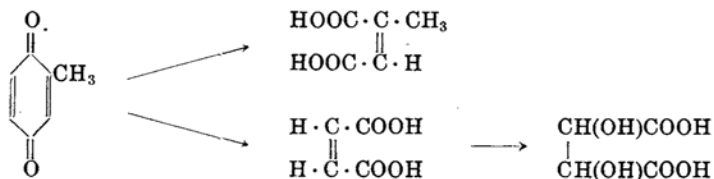
Subst. = 0.2106; CO_2 = 0.1343; H_2O = 0.0303 gm. Subst. = 0.1914; BaSO_4 = 0.1641 gm. Gef.: C = 17.39; H = 1.61; Ba = 50.45%. Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$:
C = 17.82; H = 1.50; Ba = 50.98%.

- (d) *Traubensäure*. Diese wurde durch den Schmelzpunkt (gegen 201°C .), durch die Art des Schmelzens (unter charakteristischem Gasblasen) und durch die Reaktion ihrer wässrigen Lsg. mit Gypswasser (Fällung feiner nadelförmiger Krystalle) charakterisiert. Das mit Bariumacetat erhaltene Bariumsalz⁽³⁾ wurde nach dem Trocknen über Schwefelsäure der Analyse unterworfen.

Subst. = 0.1901; CO_2 = 0.0974; H_2O = 0.0520 gm. Subst. = 0.1211; BaSO_4 = 0.0828 gm. Gef.: C = 13.98; H = 3.06; Ba = 40.23. Ber. für $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$:
C = 14.14; H = 2.97; Ba = 40.47%.

Die elektrochemische Oxydation von Tolu-*p*-Chinon der Oxydation nicht stand hält, sondern weiterm Abbau unter Bildung von Maleinsäure, Ameisensäure neben Mesaconsäure, Kohlendi- und Kohlenmonoxyd unterworfen ist. Die Maleinsäure gibt durch weitere Oxydation Traubensäure, Ameisensäure, u.s.w.

Unter Zusammenfassung aller bisherigen Beobachtungen lässt sich einstweilen folgendes Schema über den Oxydationsverlauf, (wobei die letzten Stufen Ameisensäure, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd noch nicht berücksichtigt sind), aufstellten:



(1) R. Kempf, *J. prakt. Chem.* (2), **78** (1908), 239; *Ber.*, **39** (1906), 3722.

(2) D. Vorländer, *Ann.*, **280** (1894), 192. vgl. auch Kekulé u. Strecker; *Ann.*, **223** (1884), 185.

(3) Lossen u. Riebensahm, *Ann.*, **292** (1896), 313.

II. Elektrochemische Oxydation der Maleinsäure.

Da nach obigen Versuchen anzunehmen ist, dass die Traubensäure durch weitere Oxydation der Maleinsäure entstanden ist, so wurde auch diese Säure elektrolytisch oxydiert.

Die Apparatur und die Elektrolysebedingungen waren dem vorigen Analog.

2 gm. Maleinsäure (Kahlbaum) wurden in 100 ccm 10% iger Schwefelsäure gelöst und bei 10°–13°C. (unter Eiswasserkühlung) an einer Blei-di-oxydanode mit der anodischen Stromdichte 0.05 Amp./cm² oxydiert; die Kathode war ein Platinblech, der Katholyt 10% iger Schwefelsäure.

A. Die gasförmigen Reaktionsprodukte: Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd erhielten wir auch bei diesen Versuchen. Die gasanalytischen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 3.

Stromstärke: 2.5 Amp. Stromdichte: 0.05 Amp./cm.²

Stunden	Gesamt Anodengas ccm	Prozentp der aufgefangenen Gas- produkte			Verbrauchte O ₂ in Zelle (ccm) ⁽¹⁾	Strom- ausbeute ⁽¹⁾
		CO ₂	CO	O ₂		
1	398.3	34.9	6.6	58.5	283.5	55.3
2	428.0	31.5	7.6	60.9	260.5	50.0
3	450.0	29.1	8.0	62.9	238.5	46.6
4	484.9	25.9	5.3	63.3	214.3	41.2
5	485.0	22.9	4.9	67.2	195.5	37.5
6	422.0	14.9	2.0	85.1	162.8	31.2

In Vergleich mit früheren Anodengas-analyse ist die Gasabscheidung im Verlauf dieser Elektrolyse analog.

B. Die in Aether löslichen Produkte: Die zugeführte Strommenge 14 F/Mol. Die aus dem Anolyten durch mehrmalige Extraktion mit Aether erhaltene Mischung von Stoffen erwies sich nach Entfernung des Aethers als eine stechend nach Ameisensäure riechende Flüssigkeit. Daraus erhielten wir auch Bariumformiat (etwa 1 gm für 5 einzelne Versuche) nach gleicher Behandlung wie der Oxydation von Toluchinon. Nach der Ab-

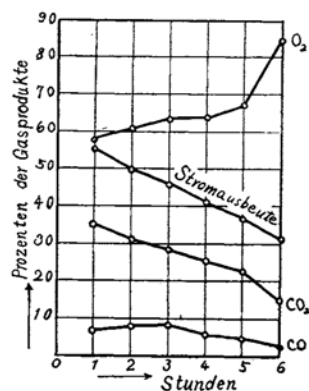


Fig. 5.

(1) Die Werte wurden berechnet wie Tabelle 1.

scheidung der Ameisensäure erstarrte die Flüssigkeit zu schönen Krystallnadeln (etwa 3.2 gm für 5 einzelne Versuche), deren Smp. zwischen 125° und 142°C war (keine einheitlichen Subst.).

Zwecks Isolierung der Maleinsäure (Ausgangsmaterial) von anderen Reaktionsprodukten stellten wir Bariumsalz dieser Substanz dar. Aus diesem Salze erhielten wir nach der bei der Oxydation von Tolu-*p*-chinon bereits erwähnten Behandlung etwa 2.6 gm unveränderte Maleinsäure. Nach diesen Beobachtungen müssen noch andere Produkte existieren, deren Natur wir einstweilen noch nicht ermitteln können.

C. Die durch Aether nicht extrahierbaren Produkte: Aus der nach der Extraktion mit Aether zurückgebliebenen Anodenflüssigkeit erhielten wir nach der im Abschnitte I (C) geschilderten Methode auch traubensaures Blei (1.9 gm für 5 einzelne Versuche). Nach Abscheidung des Blei durch Schwefelwasserstoff stellten wir weisse Krystalle der freien Traubensäure her, die nach Umkrystallisieren aus heissem Wasser bei 202°C. unter Schäumen schmolzen. Die Säure⁽¹⁾ wurde nach den Trocknen über Schwefelsäure analysiert.

Subst. = 0.1791; CO₂ = 0.2075; H₂O = 0.0663 gm. Gef.: C = 31.42; H = 4.18%.
Ber. für C₄H₆O₆: C = 31.98; H = 4.04%.

Wie die näheren Verhältnisse bei der Oxydation der Maleinsäure zur Traubensäure sind, ob die weitere Produkte liefert und wie das Verhalten der freien Mesaconsäure bei Einwirkung von anodischem Sauerstoff ist, sollen die bereits im Gang befindlichen Versuch klären.

Zusammenfassung.

(1) Bei der elektrochemischen Oxydation von Tolu-*p*-chinon an der Bleidioxydanode in verdünnter Schwefelsäure wurden die folgenden Oxydationsprodukte erhalten: Ameisensäure, Mesaconsäure, Traubensäure, Maleinsäure, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd.

(2) Maleinsäure wurde bei den gleichen Bedingung wie bei der Oxydation des Toluchinons elektrochemisch oxydiert, und ergab auch Ameisensäure, Traubensäure, CO₂ und CO. Dadurch wurde Beziehungen zwischen Toluchinon und seinen elektrochemischen Oxydationsprodukten aufgeklärt.

(3) Der kinetische Verlauf der Gasabscheidung an der Anode während der Elektrolyse wurde analytisch verfolgt.

Yokohama Technische Hochschule.

(1) Die Säure wurde durch vielmalige Elektrolyse aufgesammelt.