

### 17. Gunther Lock und Friedrich Stitz: Zur Kenntnis der „oxydierenden“ Wirkungen der Alkalien, V. Mitteil.: Kresole\*).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1938.)

Die Oxydation von Benzolhomologen mit den üblichen Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, Kaliumpermanganat und dgl., ist nicht nur für deren Konstitutionsermittlung, sondern auch für die Herstellung aromatischer Carbonsäuren von Bedeutung. Im Falle der Oxy- und Amino-Derivate der Benzolhomologen versagen aber die üblichen Oxydationsmittel; bei ihrer Anwendung werden keine Carbonsäuren erhalten, weil eine tiefergreifende Oxydation unter Zerstörung des Benzolgerüsts eintritt. Dasselbe gilt auch für die Oxydation der Oxy-Derivate des Benzylalkohols und des Benzaldehyds. Die Ursache dieser Erscheinung dürfte einerseits in der größeren Widerstandsfähigkeit der C-Funktionen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Hydroxylgruppen, als auch in der verminderten Widerstandsfähigkeit der Oxy-carbonsäuren gegen Oxydationsmittel liegen. Für ersteres spricht z. B. die Herstellung von Dioxy-benzaldehyden aus Monoxy-benzaldehyden unter Anwendung von Oxydationsmitteln<sup>1)</sup>; die sonst nur mit sehr energischen Mitteln zu erzwingende Kern-Hydroxylierung tritt also in diesen Fällen leichter ein als die meist sehr leicht vor sich gehende Oxydation der Aldehydgruppe. Ein Beispiel für die verminderte Widerstandsfähigkeit der Oxycarbonsäuren gegen Oxydationsmittel ist der rasche Verbrauch von Kaliumpermanganat, der ja auch bei Phenolen beobachtet wird<sup>2)</sup>. Für alle diese Fälle, in denen die üblichen Oxydationsmittel versagen, ist in der Alkalischemelze eine Reaktion gegeben, die die Oxydation der Methylgruppe zur Carboxylgruppe auszuführen gestattet<sup>3)</sup>.

In vorliegender Arbeit wird die Einwirkung von Ätzalkalien auf *o*-Kresol untersucht, um einen Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus der „oxydierenden“ Wirkung der Alkalischemelze zu geben. Von den Kresolen ist seit langem bekannt, daß sie in der Kalischemelze die entsprechenden Oxybenzoesäuren liefern. Reaktionsbedingungen, insbesondere Schmelztemperaturen und Ausbeuten sind nur in den seltensten Fällen angegeben. Bei manchen Versuchen finden sich Angaben über eine beobachtete Gasentwicklung (Wasserstoff), doch liegen hierüber weder qualitative noch quantitative Nachweise vor. Die Frage der zu verwendenden Apparatur ist schwierig, da bei höheren Temperaturen Glasgefäße meist nicht mehr verwendet werden können. Trotz der großen Zahl von Angaben über die Oxydation der Methylgruppe homologer Phenole durch Ätzalkalien liegen über den Mechanismus dieser „Oxydation“ keine Angaben vor.

Unreines *o*-Kresol liefert in der Kalischemelze nach L. v. Barth<sup>3)</sup> ein Gemenge von Salicylsäure und *p*-Oxy-benzoesäure. Nach C. Graebe und H. Kraft<sup>4)</sup> beginnt

\*) IV. Mitteil.: B. **63**, 855 [1930].

<sup>1)</sup> R. Sommer, Dtsch. Reichs-Pat. 155731 (C. **1904** II, 1631); O. Neubauer u. L. Flatow, Ztschr. physiol. Chem. **52**, 375 [1907].

<sup>2)</sup> J. Hetper, Ztschr. analyt. Chem. **50**, 361 [1911]; C. M. Pence, Ind. engin. Chem. **5**, 218 [1913]; M. L. Compennolle, C. **1934** I, 2266.

<sup>3)</sup> L. v. Barth, A. **154**, 356 [1870]; R. Störmer in Houben-Weyls „Methoden d. organ. Chemie“ (G. Thieme, Leipzig 1922), II, S. 16; H. Meyer, „Analyse u. Konstitutionsermittlung organ. Verbindungen“ (J. Springer, Wien 1938), I, S. 337.

<sup>4)</sup> B. **39**, 794 [1906].

die Einwirkung des Kaliumhydroxydes bei etwa 210—220°; doch werden bei 1-stdg. Schmelze nur etwa 4% d. Th. an Salicylsäure erhalten. C. Graebe und H. Kraft<sup>4)</sup>, C. Rudolph<sup>5)</sup> und P. Friedländer und O. Löw-Beer<sup>6)</sup> gelingt es, durch Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Natriumchromat, Kaliumchlorat oder Kupferoxyd, zur Kalischmelze die Ausbeuten fast quantitativ zu gestalten. Bei diesen Schmelzen mit oxydativen Zusätzen tritt hauptsächlich deren Wirkung in Erscheinung, daher werden diese Schmelzversuche vorerst nicht in den Bereich dieser Untersuchung gezogen.

Im Gegensatz zu der großen Zahl von Angaben über die Alkalischmelze homologer Phenole finden sich im Schrifttum keinerlei Angaben über die der homologen Kohlenwasserstoffe selbst. Es ist vorauszusehen, daß die Reaktionstemperatur bei einer Einwirkung von Ätzalkali auf Toluol sehr hoch sein wird, denn die Einwirkungstemperatur des Ätzkalis auf die C-Funktionen steigt von der Aldehyd- über die Alkohol- zur Methylgruppe an: So reagiert *o*-Oxy-benzaldehyd bei etwa 110°<sup>7)</sup>, *o*-Oxy-benzylalkohol<sup>8)</sup> bei etwa 165° und *o*-Oxy-toluol bei etwa 220°<sup>9)</sup>. Andererseits werden aber durch die Gegenwart von Hydroxylgruppen die Einwirkungstemperaturen gegenüber den hydroxylfreien Verbindungen sehr stark herabgesetzt: Oxybenzylalkohole reagieren bei etwa 165°, während Benzylalkohol selbst erst bei 240° in Reaktion tritt<sup>8)</sup>. Es ist also bei Toluol eine Einwirkungstemperatur von weit über 300° zu erwarten, in welchem Temperaturgebiet die entstehenden carbonsauren Salze kaum mehr beständig sind. Über die Beständigkeit der Alkalibenzoate liegen nur wenige Angaben vor, nach denen sich Kalium- und Natriumbenzoate verschieden verhalten und es von wesentlicher Bedeutung ist, ob die Zersetzung für sich oder bei Gegenwart von überschüssigem Alkali erfolgt. Natriumbenzoat gibt bei der trocknen Destillation Iso- und Terephthalsäure<sup>9)</sup>, während bei Gegenwart von überschüssigem Natriumhydroxyd Zerfall in Kohlendioxyd und Benzol eintritt, wobei letzteres z. Tl. in Diphenyl übergeht<sup>10)</sup>. Kaliumbenzoat hingegen gibt in der Kalischmelze u. a. Diphenylcarbonsäuren und Oxybenzoesäuren<sup>11)</sup>. Die hierbei angewandte Reaktionstemperatur wird auf etwa 360° geschätzt.

Vielleicht liegt bei der Bildung der Diphenylcarbonsäuren eine Vereinigung beider Reaktionsrichtungen vor, die beim Natriumsalz beobachtet worden sind, nämlich primäre Benzol- und Diphenyl-Bildung und sekundäre, Carboxylierung des letzteren durch den Molekülzerfall zu Diphenylcarbonsäure.

Wie Vorversuche ergeben, wird aus *o*-Kresol bei der Alkalischmelze in der Nickelschale erst bei etwa 300—310° eine raschere Umsetzung in Salicylsäure erzielt, und zwar werden nach 1 Stde. etwa 50%, nach 5 Stdn. etwa 80% d. Th. erhalten. Weitere Schmelzversuche werden in einem verschließbaren silbernen Rührgefäß im Stickstoff- und Luftstrom durchgeführt, um etwa gebildeten Wasserstoff nachweisen zu können. Im Stickstoffstrom wird bei ähnlichen Bedingungen wie bei den Vorversuchen in der Nickelschale (5 Stdn.) das angewendete *o*-Kresol fast vollständig zurückgewonnen; es ist weder Wasserstoff noch Salicylsäure in wesentlichen Mengen nachweisbar. Im Luftstrom hingegen wird sowohl Wasserstoff als auch Salicylsäure erhalten. Zur Überführung der Methylgruppe im *o*-Kresol in die Carboxylgruppe mittels Ätzalkalien ist also die Gegenwart

<sup>5)</sup> Ztschr. angew. Chem. **19**, 384 [1906].

<sup>6)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 170230 (C. **1906** II, 471).

<sup>7)</sup> G. Lock, B. **61**, 2234 [1928].

<sup>8)</sup> G. Lock, B. **63**, 551 [1930].

<sup>9)</sup> Conrad, B. **6**, 1395 [1873].

<sup>10)</sup> L. v. Barth u. J. Schreder, B. **12**, 1256 [1879]; H. Schrader u. H. Wolter, C. **1924** I, 2423.

<sup>11)</sup> L. v. Barth u. J. Schreder, Monatsh. Chem. **3**, 799 [1882]; L. v. Barth, A. **164**, 138 [1872].

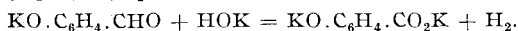
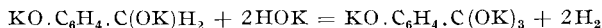
von Sauerstoff notwendig. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Angaben von M. C. Boswell u. S. V. Dickson<sup>12)</sup>, die bei der Natronschmelze der Dioxybenzole nur dann Wasserstoff-Entwicklung beobachten, wenn bei Gegenwart von Luft gearbeitet wird.

Aus den bei den Ätzalkalischmelzen des *o*-Kresols bei Gegenwart von Luft gebildeten Mengen Salicylsäure und Wasserstoff kann man schließen, daß auf 1 Mol. Salicylsäure etwa 3 Mol. Wasserstoff entbunden werden. Die Alkalischmelzen sind nicht immer genau reproduzierbar; so wird bei einem weiteren Versuch eine höhere Wasserstoffausbeute erhalten, als dem obigen Verhältnis entspricht. Anscheinend hat sich ein Teil der Salicylsäure unter Kohlendioxyd-Abspaltung zersetzt; das zurückerhaltene *o*-Kresol zeigt deutliche Schmp.-Erniedrigung. Einen weiteren Hinweis gibt eine bei höherer Temperatur (350—370°) durchgeführte Schmelze, bei der neben einer erhöhten Wasserstoffausbeute fast überhaupt keine Salicylsäure mehr zu erhalten ist, dagegen wird beim Ansäuern der Schmelze starke Kohlendioxydentwicklung beobachtet.

Der Reaktionsmechanismus der „Oxydation“ der Kresole zu Oxybenzoesäuren mittels Alkalischmelze scheint also, wie schon in der I. Mitteilung<sup>7)</sup> erwähnt worden ist, in einer Hydroxylierung der Methylgruppe unter gleichzeitiger Dehydrierung zu bestehen,



wobei das zuerst sich bildende orthocarbonsaure Salz durch Wasser in oxybenzoesaures Salz übergeht. Analog ist in früheren Arbeiten<sup>7) 8) 13)</sup> die „Oxydation“ von Benzylalkoholen und Benzaldehyden als Hydroxylierung und Dehydrierung mittels Alkalihydroxyds erwiesen worden:



Den Versuchen über die Einwirkung von Ätzalkalien auf Toluol gehen solche über die Beständigkeit der Alkalibenzoate bei Gegenwart von überschüss. Ätzalkali voraus. Die Versuche, die im Stickstoffstrom im Silberrohr, das sich in einem elektrisch geheizten Eisenrohr befindet, durchgeführt werden, ergeben, daß schon bei 300° Zersetzung unter Kohlendioxyd-Entwicklung stattfindet, bei Kaliumbenzoat stärker als bei Natriumbenzoat, und daß bei 400° die Zersetzung vollkommen ist. Das Natriumsalz bleibt selbst bei 400° fast farblos, im Destillat kann Benzol nachgewiesen werden, während das Kaliumsalz vollständig verkohlt, wobei Diphenyl entsteht. Diese Ergebnisse sind z. Tl. im Widerspruch mit denen von H. Schrader u. H. Wolter<sup>10)</sup>.

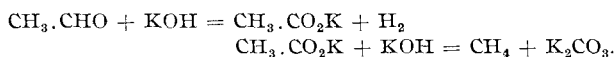
Temperatur	% CO <sub>2</sub> d. Th. Natriumbenzoat	% CO <sub>2</sub> d. Th. Kaliumbenzoat
300°	4	10
350°	11	18
400°	100	—

<sup>12)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 1786 [1918].

<sup>13)</sup> G. Lock, B. **62**, 1177 [1929]; **63**, 855 [1930].

Die Versuche über die Einwirkung von Alkalien auf Toluol werden durch Leiten von Toluoldämpfen über auf 400° bzw. 550° erhitzten Natronkalk durchgeführt und geben das angewendete Ausgangsprodukt fast quantitativ zurück.

Über das Verhalten aliphatischer Methylverbindungen liegen Angaben von H. S. Fry und Mitarbeitern<sup>14)</sup> vor, nach denen sich diese gegenüber Alkalien ganz anders verhalten als die aromatischen; sie geben Methan nach der Gleichung:  $R \cdot CH_3 + KOH = R \cdot OK + CH_4$ . Es ist anzunehmen, daß diese Methanbildung in den meisten Fällen auf der Zersetzung von intermediär gebildeter Essigsäure mittels Alkalien unter Kohlendioxyd-Abspaltung beruht. So gehen Äthylalkohol, Acetaldehyd und Aceton mit Ätzalkalien bei gelinden Bedingungen in Acetat über, bei stärkerer Einwirkung werden Methan und Alkalicarbonat erhalten: z. B.:



Hingegen scheint sich Methylalkohol ähnlich den aromatischen Kresolen zu verhalten, da er mit Alkali unter Bildung von Wasserstoff und Carbonat reagiert:  $CH_3OH + 2 NaOH = 3 H_2 + Na_2CO_3$ . Aus dem Verhalten von Methylalkohol gegen Natriumhydroxyd bei milderer Bedingungen kann aber geschlossen werden, daß auch bei stärkeren Bedingungen Formiat als Zwischenprodukt auftritt, das unter Kohlendioxyd-Abspaltung in Wasserstoff und Carbonat übergeht.

### Beschreibung der Versuche.

#### Alkalischmelze des *o*-Kresols.

##### a) Im offenen Tiegel.

21.6 g *o*-Kresol (Merck) werden in einem Nickeltiegel mit einem Gemenge von 100 g Kaliumhydroxyd und 100 g Natriumhydroxyd (beide Merck, in rotulis) unter direkter Erwärmung mit einem Eisenrührer mechanisch gerührt. Die Anheizdauer auf 300° beträgt etwa  $\frac{1}{4}$  Stde., eine weitere Stunde wird bei 320—330° gehalten. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, mit verd. Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und der ätherischen Lösung mit 10-proz. Sodalösung die Carbonsäure entzogen. Die Sodalösung gibt nach dem Ansäuern, Ausäthern und Verdampfen 13.7 g Salicylsäure vom Schmp. 158.5° (49.6% d. Th.).

Weitere Versuche geben aus 23.5 g *o*-Kresol bei  $1\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen auf 300—310° 16.9 g Salicylsäure vom Schmp. 156° (57% d. Th.). Bei 5-stdg. Erhitzen auf 300—310° werden aus 22.4 g *o*-Kresol 23 g Salicylsäure (Schmp. 156°, 80.4% d. Th.) erhalten.

##### b) In der verschließbaren Silberapparatur.

Die Apparatur besteht aus einem cylindrischen Reaktionsgefäß aus Silber, das durch einen, mit einer Stopfbüchse versehenen Deckel verschließbar ist. Reaktionsgefäß wie Deckel tragen Wassermäntel mit Zu- und Ableitungsrohren für das Kühlwasser. Die Abdichtung der gekühlten, durch Schrauben aneinandergepreßten Messingflanschen erfolgt durch einen hitzebeständigen „Gasket Cement“. Der Deckel trägt außerdem noch ein Gas-Zu- und Ableitrohr und einen Thermometerstutzen aus Silber,

<sup>14)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2268 [1924]; **48**, 958 [1926]; **50**, 1122 [1928].

der in die Schmelze eintaucht. Durch die Stopfbüchse läuft ein Silberührer. Die Erhitzung geschieht durch ein mit Prallblechen versehenes Luftbad. Die Schmelzversuche werden im Luft- oder Stickstoffstrom durchgeführt, letzterer wird zur Befreiung von Luft über glühendes Kupfer oder durch eine Waschflasche mit alkalischer Pyrogallol-Lösung geleitet. Der Gasstrom wird zuerst in ein gekühltes Gefäß zur Kondensation der entweichenden Wasserdämpfe geführt, dann in drei Chlorcalciumgefäßen getrocknet und der gebildete Wasserstoff über glühendem Kupferoxyd verbrannt und als Wasser gewogen.

**Blindversuch:** Ein wie unten ausgeführter Schmelzversuch ohne Zusatz von *o*-Kresol gibt im Luftstrom bei 300° 0.008 g Wasser. Diese Menge wird bei den folgenden Versuchen in Abzug gebracht.

**Schmelzen im Luftstrom:** 9.9 g *o*-Kresol werden mit 160 g Kalinatron-Gemenge 4 $\frac{1}{2}$  Stdn. auf 310–330° erhitzt, wobei 0.1846 g Wasserstoff nachgewiesen werden (Gef. 1.6555 g Wasser). Die fast farblose Schmelze gibt bei der üblichen Aufarbeitung 4.7 g einer farblosen Carbonsäure (Schmp. 147–152°), die deutlich nach Essigsäure riecht. Nach Krystallisation aus Wasser werden 4.1 g Salicylsäure vom Schmp. 157.5° erhalten (32.4% d. Th.). Ein Parallelversuch aus 10.2 g *o*-Kresol bei 5-stdg. Schmelzdauer gibt 0.1424 g Wasserstoff und 2.96 g Salicylsäure (Schmp. 157°, 23% d. Th.). Ein weiterer Versuch aus 9.9 g *o*-Kresol gibt bei 5-stdg. Dauer 2.2 g Wasser und 4.2 g Salicylsäure (33% d. Th.); durch Ausäthern der gelösten Schmelze werden 4 g phenolische Anteile erhalten (Sdp.<sub>750</sub> 183°, Schmp. 19°). Eine Schmelze bei höherer Temperatur (350–370°) aus 10.7 g *o*-Kresol im Luftstrom gibt nach 4 $\frac{1}{2}$ -stdg. Dauer 2.83 g Wasser; beim Ansäuern der gelösten Schmelze wird starke Kohlendioxyd-Entwicklung beobachtet. Ausbeute an Salicylsäure nur 0.5 g (Schmp. 155°), d. s. 4% d. Th., an phenolischen Anteilen 7 g (Sdp.<sub>752</sub> 182°, Schmp. 26.5°).

**Schmelze im Stickstoffstrom:** Eine ähnlich durchgeführte Schmelze im Stickstoffstrom (10.7 g *o*-Kresol, 4 $\frac{1}{2}$  Stdn. bei 310–330° mit Ätzalkali geschmolzen) gibt 0.05 g Harz, aus dem Salicylsäure-Krystalle abgeschieden werden können, und eine dem Blindwert entsprechende Menge Wasser (0.0073 g). 9.7 g *o*-Kresol werden unverbraucht zurückerhalten.

Über die Beständigkeit der Alkalibenzoate.

**Apparatur:** Die Versuche über die thermische Zersetzung der Alkalibenzoate sowie die über die Einwirkung von Alkalien auf Toluol werden in einem elektrisch geheizten Eisenrohr mit aufschraubbarem Flanschdeckel als Luftbad durchgeführt. Das Eisenrohr ist mit einer selbsttätigen Temperaturregulierung ausgestattet, die auf der linearen Ausdehnung des Eisenrohres bei der Erwärmung beruht. Durch ein Hebelwerk wird die Ausdehnung auf einen „Vakuumschalter“ (Siemens & Halske) übertragen, der die Ein- und Ausschaltungen des Heizstromes betätigt, die durch eine Glühlampe sichtbar gemacht werden. Die Temperaturablesung geschieht mittels Thermometers, die Genauigkeit der Einstellung ist  $\pm 2^\circ$ . Die Reaktionsgemische selbst befinden sich in einem Silberrohr. Die Aufarbeitung erfolgt durch Ansäuern der gelösten Schmelze und Wägung des gebildeten Kohlendioxydes in einem Kaliapparat.

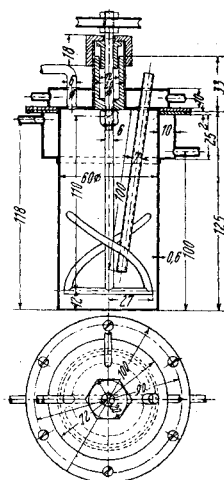


Abb. 1.

## Natriumbenzoat.

Blindversuch: 4 g Natriumbenzoat werden mit 14 g (97-proz.) Natriumhydroxyd in Wasser gelöst und in einem aliquoten Teil der Lösung die Kohlendioxyd-Bestimmung durchgeführt, die 0.12 g CO<sub>2</sub> ergibt.

Versuch bei 300°: Derselbe Ansatz wird 2 Stdn. auf 300° erhitzt, wobei 16.7 g farbloses Reaktionsgemisch erhalten werden, das bei der Analyse, abzüglich des Blindwertes, 0.047 g CO<sub>2</sub> ergibt (4% d. Th.). Ein Parallelversuch gibt 0.048 g CO<sub>2</sub>. Durch Ansäuern werden 3.1 g Benzoesäure (91.5% d. Th.) erhalten.

Versuch bei 350°: Hierbei werden auf gleiche Weise bei 2 Versuchen 0.129 g bzw. 0.132 g CO<sub>2</sub>, d. s. 10.5% d. Th. und 2.9 g Benzoesäure, d. s. 85.6% d. Th., erhalten.

Versuch bei 400°: Es werden 16.2 g geschmolzenes, gelblich gefärbtes Reaktionsprodukt erhalten. In der Vorlage ist Benzol nachzuweisen. Die Kohlendioxyd-Bestimmung ergibt 1.324 g, also etwas mehr, als dem Benzoat entspricht; es ist demnach teilweise weitergehende Zersetzung eingetreten. Ein Parallelversuch ergibt 1.269 g CO<sub>2</sub>. Durch Ansäuern werden nur noch 0.12 g Benzoesäure, d. s. 3.4% d. Th., zurückgewonnen.

## Kaliumbenzoat.

Blindversuche, wie oben durchgeführt, ergeben aus 4 g Benzoat und 14 g (97-proz.) Kaliumhydroxyd 0.071 g bzw. 0.0709 g CO<sub>2</sub>.

Versuch bei 300°: Ähnlich wie oben werden 0.107 g bzw. 0.102 g CO<sub>2</sub> erhalten (9.5% d. Th.). 2.65 g Benzoesäure werden zurückerhalten (86.4% d. Th.).

Versuch bei 350°: Die Schmelze ist bräunlich gefärbt (15.7 g). Bei 2 Versuchen werden 0.204 g bzw. 0.198 g CO<sub>2</sub> erhalten, d. s. 18.3% d. Th., neben 2.4 g Benzoesäure (78.8% d. Th.).

Versuch bei 400°: Das Reaktionsgemisch ist verkohlt, in der Vorlage hat sich Diphenyl niedergeschlagen (0.55 g vom Schmp. 68.5°).

## Versuche mit Toluol.

Die Versuche mit Toluol werden ebenfalls in dem oben beschriebenen, elektrisch geheizten Eisenrohr mit Natronkalk durchgeführt, da geschmolzenes Ätzalkali den Toluoldämpfen eine zu geringe Oberfläche bietet. Toluol wird durch eine Bürette eingetropt und strömt dampfförmig über auf 400° bzw. 550° erhitzten Natronkalk. In gekühlten Vorlagen wird das Toluol fast quantitativ zurückerhalten. Da die Möglichkeit besteht, daß es durch Zersetzung von vorerst gebildetem Natriumbenzoat benzolhaltig ist, ist es auf adsorptions-spektralanalytischem Wege<sup>15)</sup> untersucht worden, doch kann auch auf diese Weise kein Benzolgehalt nachgewiesen werden. Ein ähnlich durchgeführter Versuch mit Mesitylen ist ebenfalls ergebnislos verlaufen.

---

<sup>15)</sup> A. Luszczak, Abhandl. Gesamtgebiet d. Hygiene, Heft 21, S. 30. Wir danken Hrn. Dozenten Dr. Luszczak auch an dieser Stelle für die durchgeführten Versuche.

---