

Ueber die Modification von Orsat's Apparat mit automatischer Abmessung leicht- und schwerlöslicher Gase werde ich demnächst berichten.

Hrn. Dr. M. Weiler sage ich für seine Unterstützung meinen besten Dank.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt in dem unter der Leitung von Hr. Prof. Jannasch stehenden gasanalytischen Laboratorium des chem. Institutes.

Heidelberg, im Juli 1895.

483. W. v. Miller und Hans Hofer: Synthese von Monocarbonsäuren der Fettreihe auf elektrochemischem Wege.

[Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der kgl. techn. Hochschule München.]

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. F. v. Dechend.)

Die Synthesen auf organischem Gebiete, welche wir der Elektrolyse verdanken, sind nicht allzu zahlreich. Das erste und zugleich typische Beispiel solcher Synthesen bildet die von Kolbe¹⁾ ausgeführte Elektrolyse fettsaurer Salze, so z. B. des essigsäuren Kaliums, wodurch er zum Aethan gelangte. Wurtz²⁾ ging einen Schritt weiter, indem er die Mischungen zweier fettsäuren Salze der Elektrolyse unterwarf und dadurch eine Vereinigung der nun entstehenden verschiedenen elektrolytischen Reste zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen erzielte.

Die von Kolbe, Bourgoin und Anderen³⁾ unternommenen Elektrolysen von Oxysäuren hatten nach der Seite der Synthese hin keinen Erfolg aufzuweisen, und bei einer von uns durchgeführten nochmaligen Prüfung⁴⁾ mussten wir uns überzeugen, dass die nach Abspaltung der Kohlensäure verbleibenden elektrolytischen Reste nicht mit einander zusammentreten, sondern der Oxydation zu Aldehyden, Ketonen und weiteren Abbauprodukten anheimfallen. Dagegen gelang es Kolbe, bei der Elektrolyse von Cyanessigsäure⁵⁾ das Aethylen-dicyanid, das Nitril der Bernsteinsäure, zu erhalten. In gewisser Hinsicht bildet dieser Versuch ein Analogon zu der sehr viel später von

¹⁾ Ann. d. Chem. 69, 279.

²⁾ Jahresbericht 1855, 575.

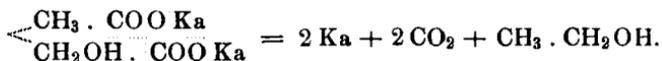
³⁾ Ann. d. Chem. 113, 244; Jahresbericht 1867, 280; Centralblatt 1868, 961; Ann. d. Chem. 131, 79.

⁴⁾ W. v. Miller u. H. Hofer, diese Berichte 27, 461.

⁵⁾ Moore, diese Berichte 4, 520.

Brown und Walker¹⁾ ausgeführten Elektrolyse der Salze von Dicarbonsäuremonoestern, wobei wegen der elektrolytischen Unwirksamkeit der Estergruppe nur ein Carboxyl abgespalten wird und der verbleibende Rest nach Art der Kolbe'schen Aethanbildung mit einem zweiten zu einem Dicarbonsäurediester zusammentritt. Diese elegante Reaction hat aber nicht nur die geringe Zahl elektrosynthetischer Methoden vermehrt, sondern zugleich den Anstoss zu weiteren derartigen Arbeiten gegeben. So gelang es Mulliken²⁾ in neuester Zeit, aus Natriummalonsäureester zum Aethantetracarbonsäureester zu gelangen, und Zelinsky³⁾ erhielt aus dem Kaliumsalz des Nitroisopropans das Dinitrohexan.

Ogleich nun die Oxysäuren sich zur Synthese als nicht geeignet erwiesen hatten, kamen wir doch wieder auf dieselben zurück und elektrolysirten Gemische von Oxysäuren und gewöhnlichen fettsauren Salzen in der Hoffnung, dass sich die elektrolytischen Reste doch mit einander vereinigen möchten. So musste z. B. bei der Elektrolyse von glycolsaurem und essigsäurem Kalium Aethylalkohol entstehen.



Um aber die Oxydation der Glycolsäure möglichst hinten zu halten, wurde das glycolsaure Salz an den negativen, das essigsäure Salz an den positiven Pol gebracht. Die Reaction gelang thatsächlich, die Menge des erhaltenen Alkohols aber war sehr unbedeutend.

Grössere Erfolge durften dagegen erwartet werden, wenn man Gemische von Salzen der Fettsäuren und der Monoester von Dicarbonsäuren zur Elektrolyse brachte. Dabei mussten die Ester von Monocarbonsäuren entstehen. Es erschien nun selbstverständlich, die Pole durch Diaphragmen zu trennen, um die verseifende Einwirkung des am negativen Pol auftretenden Alkalis auf den sich bildenden Ester zu verhindern. Dagegen mussten erst eine Reihe von Versuchen die Entscheidung bringen, welche Anordnung der Elektrolyte die beste sei. Hierbei stellte es sich heraus, dass an den positiven Pol ein Gemisch der Salze der Fettsäuren und der Dicarbonsäuremonoester gebracht werden muss, wenn die günstigsten Ausbeuten an dem gewünschten Monocarbonsäureester erhalten werden sollen. An den negativen Pol das Estersalz zu bringen, verbot sich eigentlich schon wegen der verseifenden Wirkung des dort in grossen Mengen sich bildenden Aetzalkalis, so dass an diesen Pol die Lösung des fettsauren Salzes gebracht wurde. In der Folge zeigte sich jedoch, dass sich hier das fettsäure Salz mit grösstem Vorteil durch kohlenstoffsaures Kali ersetzen lässt, welches auf einfachste Weise durch Einleiten von

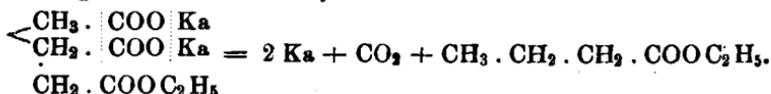
¹⁾ Ann. d. Chem. 261, 107; 274, 41.

²⁾ Diese Berichte 26, 884.

³⁾ Chem.-Ztg. 1895, 81.

Kohlensäure immer in gleicher Zusammensetzung erhalten werden kann. Nach dieser Anordnung gelangen uns in sehr zufriedenstellender Weise die nachfolgenden Synthesen, und zwar diente zur Ausführung der Elektrolysen der sich hier speciell bewährende Apparat von Hofer¹⁾.

Wird also z. B. ein Gemisch von essigsäurem Kalium und Kaliumäthylsuccinat der Elektrolyse unterworfen, so kann nach folgender Gleichung sich Buttersäureäthylester bilden.



Anfänglich hatten wir das essigsäure Kalium an den negativen Pol, das Kaliumäthylsuccinat an den positiven Pol gebracht. Es entstand hierbei zwar etwas Buttersäureester, in der Hauptsache aber hatte sich Adipinsäureester gebildet. Bei der Umkehr der Pole entstand nun allerdings kein Adipinsäureester mehr, aber auch nur Spuren von Buttersäureester. Die nach der ersten Versuchsanordnung entstehenden bedeutenden Mengen von Adipinsäureester veranlassten uns nun zunächst, die Brown-Walker'sche Synthese in unserem Apparate auszuführen, in der Erwartung, eine bessere Ausbeute zu erzielen, als sie nach Brown und Walker gewonnen wird. Als wir an beide Pole unseres Apparates die Lösung des Kaliumäthylsuccinates brachten, bekamen wir sofort 65 pCt. Adipinsäureester (auf verbrauchtes Estersalz berechnet) gegen 35 pCt. nach Brown und Walker. Dabei aber zeigte es sich, dass die im negativen Elektrodenraum befindliche Estersalzlösung durch das dort entstehende Kali fast vollständig verseift worden war, also der beabsichtigten Reaction entzogen wurde. Um dies zu verhindern, brachten wir anstatt des Estersalzes eine Lösung an den negativen Pol, die nur den Zweck hatte, den Strom zu leiten, und wählten als solche kohlenstoffsaures Kali. Durch die Elektrolyse wird dasselbe in Ka_2 und CO_3 zerlegt, ersteres wird im negativen Polraum zu Kalihydrat und kann durch Einleiten von Kohlensäure sofort wieder in kohlenstoffsaures Kalium umgewandelt werden, der Rest CO_3 dagegen wandert in den positiven Polraum, verbindet sich mit den dort befindlichen Kaliumionen wieder zu Kaliumcarbonat, während die Estersäureionen zur Abscheidung gelangen. Etwa regenerirte Estersäure wird dann sofort von dem gebildeten Kaliumcarbonat ins Estersalz übergeführt und dadurch wieder in den Bereich der Reaction gebracht. Eine Abscheidung des Radicals CO_3 am positiven Pol und Zersetzung in Kohlensäure und Sauerstoff scheint nicht eingetreten zu sein, da der Sauerstoffgehalt der Gase eher geringer wurde.

¹⁾ Diese Berichte 27, 464.

Auf diese Weise konnten fast theoretische Ausbeuten an Adipinsäureester erhalten werden.

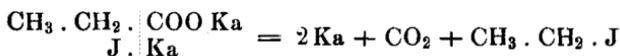
Um nun unsern anfänglichen Zweck zu erreichen und möglichst viel Buttersäureester zu erhalten, brachten wir an den negativen Pol das kohlensaure Kali, an den positiven Pol aber ein Gemisch von essigsäurem Kali und Kaliumäthylsuccinat. Sofort stieg die Ausbeute auf 40 pCt. der theoretischen. Durch entsprechende Vermehrung der Menge Kaliumacetat liessen sich die Ausbeuten an Buttersäureester auf etwa 69 pCt. erhöhen.

Die Ausdehnung dieser Reaction konnte nach zwei Richtungen erfolgen: durch Wechsel in den Monocarbonsäuren einerseits und den Dicarbonsäuremonoestern andererseits.

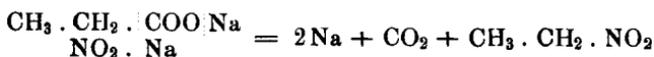
Bei der Anwendung von propionsäurem, buttersäurem und isobuttersäurem Kalium mit dem Kaliumäthylsuccinat erhielten wir so die Ester der Valeriansäure, Capronsäure und Isobutylelessigsäure. Insbesondere wurde die normale Capronsäure in so guter Ausbeute erhalten, dass sich diese Methode als einfache Darstellungsweise derselben empfiehlt.

Andererseits wurden statt des Bernsteinsäuremonäthylesters der Malonsäuremonäthylester und die verschiedenen Estersäuren der Tricarballylsäure verwendet und z. B. mit Kaliumäthylmalonat und Kaliumacetat Propionsäureester, mit propionsäurem Kali Buttersäureäthylester und mit buttersäurem Kali Valeriansäureester erhalten. Die Versuche mit Tricarballylsäure und anderen Polycarbonsäuren, sowie mit aromatischen Säuren sind in Angriff genommen. Von letzteren ist ein Versuch mit Hydrozimmssäure und essigsäurem Kali im Gange, um zum Propylbenzol zu gelangen.

Auf dem angegebenen Wege schien es uns nicht unmöglich, auch anorganische Elemente und Reste, wie die Halogene, die Nitrogruppe u. s. w. mit organischen Resten zu vereinigen. Wenn man z. B. ein Gemisch von Jodkalium und propionsäurem Kali elektrolysirte, so konnte nach der Gleichung



Jodäthyl und beim Elektrolysiren eines Gemisches von propionsäurem und salpetrigsaurem Natrium nach der Gleichung



Nitroäthan entstehen.

Dies geschah in der That, wenn es auch bisher noch nicht gelungen ist, die Elektrolysenproducte in solchen Mengen zu erhalten, dass sie nach allen Seiten charakterisirt werden konnten. Da, wie vorauszusehen war, ohne Diaphragma nur eine Zersetzung der anorga-

nischen Salze, also z. B. des Jodkaliums, unter mächtiger Jodausscheidung eintrat, weil eben das Jod einen geringeren Werth der elektromotorischen Kraft bei der Entladung giebt, so wurden die Pole durch ein Diaphragma getrennt und die Jodkaliumlösung an den negativen, das organische Salz an den positiven Pol gebracht. Es gelang hierbei, wenn auch nur in sehr geringem Maasse, die gleichzeitige Abscheidung des in den positiven Polraum wandernden Jodions mit dem Säureion des organischen Salzes und damit die Verbindung zum Jodalkyl zu erzielen.

Es lassen sich natürlich eine Menge interessanter Versuche nach dieser Richtung denken, wie z. B. Gewinnung von Tetrachlorkohlenstoff aus Trichloressigsäure und Chlormagnesium, bisher aber sind wir damit noch zu keinem Abschluss gekommen.

Experimenteller Theil.

Der experimentelle Theil dieser Arbeit wurde unter unserer Leitung und unter Anwendung des bereits erwähnten Apparates von den Herren H. Reindel und H. Meyer ausgeführt. Als Stromquelle für die Versuche diente eine Accumulatorenatterie. Die angegebenen Stromstärken bedeuten zugleich die Stromdichte pro qcm Anodenfläche.

Untersuchungen von H. Reindel.

Synthesen von Monocarbonsäuren unter Verwendung von Kaliumäthylsuccinat.

Bei der Darstellung des Kaliumäthylsuccinates wurden einige Beobachtungen gemacht, die an anderer Stelle ausführlicher mitgeteilt werden sollen. Die Herstellung des Estersalzes durch Halbverseifung von Bernsteinsäurediäthylester geschieht am zweckmässigsten dadurch, dass man den Ester in Alkohol gelöst mit der nöthigen Menge verdünnten alkoholischen Kalis langsam zusammenbringt. Die weitere Verarbeitung kann nach Brown und Walker geschehen. Es lässt sich so erreichen, dass die Menge des Kaliumäthylsuccinates fast 4 Mal so gross wird als die des nebenbei entstehenden bernsteinsauren Kalis. Die Gehaltbestimmung der Lösung wurde in der Weise ausgeführt, dass zuerst durch eine Titration mit Normalschwefelsäure unter Anwendung von Tropäolin das Gesamttalkali und dann durch Verseifen mit Kalilauge und Zurücktitriren des Ueberschusses unter Verwendung von Phenolphthaleïn das Estersalz bestimmt und daraus das bernsteinsaure Salz berechnet wurde. Bei den nachfolgenden Elektrolysen wurde die Bestimmung des unzersetzten Estersalzes immer in dieser Weise ausgeführt. Die Darstellung der Estersäure aus diesem Kaliumäthylsuccinat gelang nicht.

Synthese von Buttersäureäthylester.

1. Vorversuch.

Pos. Pol.
Kaliumäthylsuccinat nach Brown
und Walker.

Neg. Pol.
Kaliumacetatlösung Conc. 2:1.

Stromstärke 0.9 Amp. Spannung 15 Volt. Dauer 6 Std.

Der negative Pol wurde durch Zugabe von Essigsäure neutral gehalten.

Am positiven Pol hatte sich eine bedeutende Schicht Oel abgeschieden. Dasselbe wurde fractionirt und das bis 150° übergehende mit alkoholischem Kali verseift und zur Trockne verdampft. Mit Schwefelsäure versetzt, entwickelte sich der charakteristische Geruch der Buttersäure. Die höhere Fraction ging von 245—247° über und war Adipinsäureester, der in bedeutenderen Mengen entstanden war.

2. Die Anordnung der Flüssigkeiten wurde vertauscht. Stromstärke 1 Amp. Spannung 16 Volt. Es war hierbei weder Adipin- noch Buttersäureester in bemerkbaren Mengen entstanden, nur der bei der Elektrolyse auftretende Geruch liess auf Buttersäureester schliessen.

3. Anwendung von Mischungen am pos. Pol.

Es wurde hier neben dem Kaliumäthylsuccinat auch saures bernsteinsaures Kalium auf sein Verhalten geprüft.

a)	Pos. Pol.	Neg. Pol.
	26 g saures bernsteinsaures Kalium gelöst in 33 ccm Wasser und 26 g Kaliumacetat (Conc. 1.5 : 1).	Kaliumacetatlösung, während der Elektrolyse neutral gehalten.

Stromstärke 1.2 Amp. Spannung 21 Volt.

Um die sich hier etwa bildende Buttersäure sofort der Einwirkung des Stromes zu entziehen, wurde der positive Elektrolyt während der Elektrolyse constant mit Aether ausgezogen. Dies wurde dadurch erreicht, dass ein mit Aetherdampf beladener Kohlensäurestrom durch den von aussen gekühlten Elektrolyten hindurchgeblasen wurde. Indem sich der Aether in der kalten Flüssigkeit condensirt, nimmt er beim Aufsteigen alles Lösliche in sich auf. Die Aetherlösung floss dann durch das Abflussrohr des Apparates in ein untergestelltes Gefäss ab. Die in Aether gelösten Säuren wurden hierauf durch Schütteln mit Natronlauge extrahirt, und durch Destilliren dieser Lösung mit Schwefelsäure die flüchtigen Säuren übergetrieben. Diese wurden nun in die Barytsalze übergeführt, welche nach dem Trocknen mit Alkohol zur Extraction etwa vorhandenen buttersauren Baryums behandelt wurden. Der in Lösung gegangene geringe Theil des Salzes ergab nach dem Abdampfen des Alkohols durch Versetzen mit

Schwefelsäure deutlichen Buttersäuregeruch. Adipinsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

b) Pos. Pol.

37.5 ccm Kaliumäthylsuccinatlösung (0.5152 g im ccm). 37.5 g Kaliumacetatlösung (0.7515 g im ccm).

Neg. Pol.

Conc. Kaliumacetatlösung, stets neutral gehalten.

Stromstärke 1.8 Amp. Spannung 11.5 Volt. Dauer 3 Std.

Gasanalysen vom pos. Pol:

CO₂ 79—76.8 pCt.; O 0.2—0.3 pCt.; CO 1.2 pCt.; Rest 18.9—23.6 pCt.; davon 9.6 pCt. durch Bromwasser absorbierbar.

Die positive Polflüssigkeit hatte stark saure Reaction und war mit einer beträchtlichen Esterschicht bedeckt. Unverändert waren 4.75 g Estersalz und 16.5 g Kaliumacetat geblieben. Das Estergemisch wurde verseift mit alkoholischem Kali, die Buttersäure hieraus mit Schwefelsäure überdestillirt und durch Neutralisation mit Normalnatronlauge ihre Menge bestimmt. Dieselbe betrug 2.6 g entsprechend 40 pCt. der Theorie. Nebenbei war in bedeutenderem Maasse Adipinsäureester entstanden.

c) Pos. Pol.
wie bei b).

Neg. Pol.

Conc. Kaliumcarbonatlösung durch Einleiten von Kohlensäure in ihrer Zusammensetzung erhalten.

Stromstärke 1.8 Amp. Spannung 11.5 Volt. Dauer 3 Std.

Gasanalysen vom pos. Pol.

Proc.: CO₂ 82.8—78.8, O 0.4, CO 0.3—3.1, Rest 16.6—19.6.

Die positive Polflüssigkeit hatte hier schwach alkalische Reaction und enthielt 1.92 g Kaliumbicarbonat, an Estersalz waren 5.5 g unverändert geblieben. Auch hier ergaben sich 2.6 g Buttersäure entsprechend 40 pCt. der Theorie.

d) Pos. Pol.

50 ccm Kaliumacetatlösung (0.7515 g im ccm).

25 ccm Kaliumäthylsuccinatlösung (0.5152 g im ccm).

Neg. Pol.

Conc. Lösung von Kaliumcarbonat und Einleiten von Kohlensäure.

Stromstärke 2 Amp. Spannung 10.75 Volt. Dauer 3 Std.

Gasanalysen vom pos. Pol.

Proc.: CO₂ 76—74.3, O 0.4—0.3, CO 1.0—1.4, Rest 22.6—24.

Der positive Elektrolyt war hier gleichfalls schwach alkalisch und enthielt 3.3 g unverändertes Estersalz. Die Buttersäurebestimmung im abgeschiedenen Estergemisch ergab hier 3.2 g Buttersäure resp. 4.2 g Buttersäureäthylester oder 69.5 pCt. der Theorie. Nebenbei waren noch 21.9 pCt. Adipinsäureester entstanden.

Nachweis der Buttersäure.

Die Buttersäure haltenden Titrationsflüssigkeiten, zum grössten Theil aus buttersaurem Natrium bestehend, wurden alkalisch gemacht,

zur Trockne eingedampft und aus dem Trockenrückstand durch Destillation mit syrupöser Phosphorsäure die Buttersäure freigemacht. Daraus wurde sodann das Calciumsalz hergestellt. Dieses zeigte die für das normale Calciumbutyrat charakteristische Eigenschaft, beim Erwärmen seiner kaltgesättigten Lösung zum Theil auszufallen. Zur Analyse wurde das Calciumsalz in das Silbersalz mittels Silbernitrat übergeführt (ein Ueberschuss des letzteren ist zu vermeiden, weil sonst Silbernitrat mit niedergefallen wird, das sich nicht ganz auswaschen lässt).

Die Analyse bestätigt das Vorhandensein von Silberbutyrat.

Ber. für $\text{AgC}_4\text{H}_7\text{O}_2$.

Procente: C 24.6, H 3.61, Ag 55.31.

Gef. » » 24.2, » 3.62, » 55.54, 55.37.

Synthese von Valeriansäureäthylester.

Pos. Pol.	Neg. Pol.
25 g Natriumpropionat gelöst in 25 ccm Wasser.	Conc. Kaliumcarbonatlösung und Einleiten von Kohlensäure.
25 ccm Kaliumäthylsuccinatlösung (0.7875 g in ccm).	

Stromstärke 1.8 Amp. Spannung 11.2 Volt. Dauer 3 Std.

Gasanalysen vom pos. Pol.

Proc.: CO_2 73.4—74, O 0.4, CO 3.0—3.4, Rest 23.2—22.4.

Im Gegensatz zur Buttersäure Darstellung trat hier die Esterbildung langsam ein, sodass die schon einmal elektrolysierte Flüssigkeit abermals elektrolysiert wurde, wobei weitere Mengen des Esters entstanden. Der pos. Elektrolyt hatte schwach saure Reaction und enthielt noch 8.45 g unverändertes Estersalz.

Eine andere Mischung mit 32 g Natriumpropionat und 20 ccm Kaliumäthylsuccinat lieferte wesentlich dieselben Resultate.

Der hierbei gewonnene Ester wurde fractionirt. Bis 120° gingen geringe Mengen von esterartigem Geruch über. Von 120 — 160° , worin der Valeriansäureester, gingen 4 g über. Der Rest bis 250° enthielt hauptsächlich Adipinsäureester und betrug ebenfalls etwa 4 g.

Die Fraction 120 — 160° wurde verseift und die Valeriansäure mit Phosphorsäure destillirt. Das Destillat, welches aus 2 Schichten bestand, wurde ins Kalksalz verwandelt (Reaction beim Erwärmen). Zur Analyse wurde ebenfalls das Silbersalz hergestellt; dasselbe lieferte folgende Zahlen.

Ber. für $\text{AgC}_5\text{H}_9\text{O}_2$.

Procente: C 28.83, H 4.31, Ag 51.60.

Gef. » » 28.53, » 4.37, 4.30, » 51.67, 51.70.

Die reine Säure hatte einen Siedepunkt von 185° .

Synthese von Capronsäureäthylester.

Pos. Pol.	Neg. Pol.
20 ccm Kaliumäthylsuccinatlösung (0.7875 g in ccm).	Conc. Kaliumcarbonatlösung und Einleiten von Kohlensäure.
57 ccm Kaliumbutyratlösung (0.555 g im ccm).	

Stromstärke 1.85 Amp. Spannung 13.0 Volt.

Gasanalysen vom pos. Pol.

Proc.: CO₂ 74—78, O 0.3, CO 0.8—1.6, Rest 20.9—23.6.

Die Bildung des Esters vollzog sich rasch und in bedeutenden Mengen. Der positive Elektrolyt war schwach sauer und enthielt 7.8 g unverbrauchtes Estersalz. Das Estergemisch der fractionirten Destillation unterworfen, lieferte von 50—90° sehr geringe Mengen, von 90—150° ebenfalls sehr wenig, von 150—180° bedeutende Mengen, darunter den Capronsäureester, und von 180—250° wenig Adipinsäureester.

Die Capronsäure wurde wieder aus dem Verseifungsproduct des Esters mit Phosphorsäure frei gemacht und dann in das Baryumsalz übergeführt, welches wie das normale capronsäure Baryum kugelige Aggregate bildete.

Die Analyse des Silbersalzes gab für Capronsäure stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für AgC₆H₁₁O₂.

Procente: C 32.30, H 4.94, Ag 48.40.

Gef. » » 32.06, » 5.12, » 48.45.

Der Siedepunkt der reinen Säure lag bei 203.5°. (Lieben und Rossi geben für synthetische Capronsäure aus Normalamylcyanid 204—204.5° an.)

Synthese von Isobutylelessigsäure.

Pos. Pol.				Neg. Pol.
	a	b	c	Conc. Kaliumcarbonatlösung und Einleiten von Kohlensäure.
Kaliumäthylsuccinat ccm	20	25	50	
(0.7875 g im ccm).				
Kaliumisobutytrat ccm	50	36	25	
(0.77 g im ccm).				

Stromstärke 1.7—2.7 Amp. Spannung 10.5—15 Volt.

Durch Bestimmung des Estersalzes im positiven Elektrolyten ergab sich, dass in der dritten Mischung (c) dasselbe am besten ausgenutzt wurde.

Das Estergemisch wurde fractionirt und die Fraction 140—175°, welche den Isobutylelessigsäureester enthalten musste, mit alkoholischem Kali verseift; die durch Destillation mit Phosphorsäure daraus ab-

geschiedene Säure wurde über das Calciumsalz ins Silbersalz übergeführt. Die Analyse des letzteren ergab:

Ber. für $\text{AgC}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$.

Procente: C 32.3, H 4.94.

Gef. » » 31.9, » 4.93.

Die Silberbestimmung ging leider verloren. Auch der Siedepunkt der Säure konnte wegen zu geringer Menge nicht festgestellt werden, doch ist es sicher, dass hier Isobutylelessigsäure vorliegt.

Einführung von Jod.

- | | | | |
|----|---------------------------------|--|-----------------------------------|
| 1. | Pos. Pol. | | Neg. Pol. |
| | 20 g Natriumpropionat gelöst in | | 20 g Kaliumjodid gelöst in 20 ccm |
| | 20 ccm Wasser. | | Wasser. |

Stromstärke 1 Amp. Spannung 13 Volt.

Der positive Elektrolyt, welcher anfangs stark Kohlensäure entwickelte, färbte sich nach und nach braun von ausgeschiedenem Jod; nach mehreren Stunden hatte sich eine kleine Menge Oel gebildet, das nach dem Entfärben mit Natronlauge durch den Siedepunkt 74° (nach Siwoloff) und seine weiteren Reactionen als Jodäthyl erkannt wurde. Nebenbei war auch Jodoform und jodsaures Natrium entstanden.

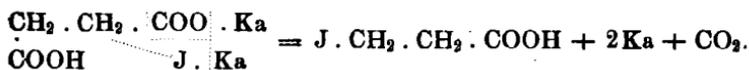
Bei einem zweiten Versuch, bei dem der pos. Elektrolyt aus 10 g Natriumpropionat und 10 g Kaliumjodid, in 20 ccm Wasser gelöst bestand, trat nur Jodausscheidung ein.

- | | | | |
|----|-------------------------------|--|--------------------|
| 2. | Pos. Pol. | | Neg. Pol. |
| | Conc. Dikaliumsuccinatlösung. | | Kaliumjodidlösung. |

Stromstärke 1 Amp. Spannung 11.3 Volt.

Bei diesem Versuch wurde das Entstehen von Dijodäthan erwartet. Um dasselbe aber sofort der Einwirkung des Stromes und des Elektrolyten zu entziehen, wurde die Methode des Durchätherns angewandt. Die so gewonnenen ätherischen Auszüge wurden durch wässrige schweflige Säure entfärbt, verdunsten gelassen und der Rückstand mit wenig Aether behandelt. Hierbei blieb Bernsteinsäure zurück (Schmp. 184°). Der in Aether leicht lösliche Theil wurde mit Natriumbicarbonatlösung geschüttelt, um Säuren daraus zu entfernen, und verdunsten gelassen. In dem geringen schmierigen Rückstand konnte jedoch Dijodäthan nicht nachgewiesen werden. Der Natriumbicarbonatauszug wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau zersetzt, und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten hinterblieb ein etwas gefärbter grossblättriger Körper, der leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser war und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit all den der β -Jodpropionsäure zukommenden Eigenschaften und dem Schmp. $79-80^{\circ}$ erhalten wurde.

Es ist somit klar, dass die Entstehung dieses Products aus saurem bernsteinsäurem Kalium erfolgte, nach der Gleichung



Einführung der Nitrogruppe.

Pos. Pol.		Neg. Pol.
25 g Natriumpropionat gelöst in 25 ccm Wasser.		Conc. Natriumnitritlösung.

Der positive Elektrolyt befand sich in einer in einem Becherglas mit Natriumnitrit stehenden Thonzelle. Um schädliche Wirkungen des am negativen Pol entstehenden Kalis zu vermeiden, wurde die negative Elektrode eben nur eintauchen gelassen, so dass während der ganzen Dauer des Prozesses eine Gasentwicklung an derselben nicht eintrat. Nach mehreren Stunden Elektrolyse hatten sich Oeltröpfchen vom gleichen spec. Gew. wie die Salzlösung abgeschieden. Mit Aether extrahirt und mit alkoholischer Natronlösung versetzt, bildete sich daraus ein fester krystallinischer Körper, dessen wässrige Lösung mit Ferrichlorid eine blutrothe, mit Kupfersulfat eine intensiv dunkelgrüne Färbung ergab, was im Zusammenhalt mit dem spec. Gew. auf Nitroäthan stimmen würde. Die Ausbeuten waren jedoch sehr gering, so dass ein schärferer Nachweis nicht geführt werden konnte. Bei Anwendung von Gemischen am positiven Pol trat überhaupt keine weitere Reaction als Oxydation des vorhandenen Natriumnitrits ein.

Bildung von Aethylalkohol.

Pos. Pol.		Neg. Pol.
Essigsäures Kalium (Conc. 2 : 1).		Glycolsäures Kalium (Conc. 1 : 1).

Stromstärke 0.9 Amp. Spannung 18 Volt.

1. Der negative Pol wurde mit Glycolsäure neutralisirt. Es hatte sich Formaldehyd gebildet, Alkohol war nicht nachzuweisen.

2. Die am positiven Pol sich bildende Säure wurde gleichfalls neutralisirt. Formaldehyd hatte sich nicht gebildet, dagegen Aethylalkohol, nachgewiesen im Destillat durch die Jodoformreaction und Acetaldehyd.

Untersuchungen von H. Meyer.

Synthesen von Monocarbonsäureestern unter Verwendung
von Kaliumäthylmalonat.

Das Kaliumäthylmalonat wurde genau nach der Freund'schen Methode hergestellt und in befriedigender Ausbeute erhalten.

Synthese von Propionsäureäthylester.

1.	Pos. Pol.	Neg. Pol.
	10 g Kaliumäthylmalonat gelöst in	Kaliumacetatlösung.
	8 g Wasser.	
	20 g Kaliumacetatlösung (75 pCt.).	

Stromstärke 1.7—1.9 Amp. Spannung 21 Volt.

Der positive Pol war von einer Esterschicht (0.78 g) bedeckt, die verseift und destillirt 0.370 g Propionsäure ergab.

2.	Pos. Pol.	Neg. Pol.
	wie bei 1.	Conc. Kaliumcarbonatlösung und Einleiten von Kohlensäure.

Es hatten sich 1.47 g Ester abgeschieden.

Die aus den verschiedenen Elektrolysen erhaltene Propionsäure wurde ins Kalksalz übergeführt und daraus das Silbersalz gewonnen. Letzteres lieferte bei der Analyse folgende Zahlen.

Analyse: Ber. für $\text{AgC}_3\text{H}_5\text{O}_2$.

Procente: C 19.89, H 2.77, Ag 59.65,

Gef. » » 19.72, » 2.90, » 59.84, 59.41.

Synthese von Buttersäureäthylester.

	Pos. Pol.	Neg. Pol.
	15 g Kaliumäthylmalonat zu 25 ccm gelöst.	Conc. Kaliumcarbonatlösung und Einleiten von Kohlensäure.
	50 ccm Kaliumpropionatlösung (0.67 g im ccm).	

Stromstärke 2.5 Amp. Spannung 12 Volt. Dauer $3\frac{1}{2}$ Std.

Gasanalysen vom pos. Pol.

Procente: CO_2 68.7; O 0.9; CO 2.8; Rest 27.6.

Erhalten wurden 2.8 g Ester, dabei waren 8 g Estersalz unverändert geblieben, weshalb dieselbe Lösung nochmals elektrolytirt wurde. Dadurch wurden neue Mengen Ester gewonnen.

Das Estergemisch wurde fractionirt und die Fraction von 100 bis 150° auf Buttersäure verarbeitet. Das daraus gewonnene Calciumsalz zeigte die bekannte Eigenschaft des Calciumbutyrates, beim Erwärmen seiner kaltgesättigten Lösung theilweise auszufallen. Zur Analyse diente das Silbersalz, leider wurde bei der Fällung ein Ueberschuss von Silbernitrat verwendet, so dass die Silberbestimmung etwas zu hoch ausfiel.

Analyse: Ber. für $\text{AgC}_4\text{H}_7\text{O}_2$.

Procente: C 24.60, H 3.60, Ag 55.38.

Gef. » » 24.21, » 3.66, » 55.98.

Synthese von Valeriansäureäthylester.

Pos. Pol.	Neg. Pol.
15 g Kaliumäthylmalonat zu 25 ccm gelöst.	Conc. Kaliumcarbonatlösung und Einleiten von Kohlensäure.
50 ccm Kaliumbutyratlösung (0.6 g im ccm).	

Stromstärke 2.6 Amp. Spannung 13 Volt.

Gasanalysen vom pos. Pol.

Procente: CO₂ 76—73.8; O 1.0—1.2; CO 0.7—0.8; Rest 22,2—24.2.

Auch hier wurde dieselbe Flüssigkeit ein zweites Mal elektrolytirt. Die aus dem Ester gewonnene Valeriansäure ergab zwar bei der Analyse keine ganz genau stimmenden Zahlen, es ist jedoch zweifellos solche vorhanden. Durch weitere Versuche soll erst noch genügendes Material zu einer schärferen Reinigung gewonnen werden.

Trichloressigsäure und Chlormagnesium.

Wir konnten hierbei zunächst nur den Körper von Elbs¹⁾ und etwas Hexachloräthan finden.

Die Versuche zur Darstellung von Propylbenzol sind noch im Gange.

484. Carl Hell: Ueber die Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf halogenirte Fettsäuren.

(Eingeg. am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. v. Dechend.)

Bei den zahlreichen Untersuchungen, die ich über die Einwirkung des fein vertheilten Silbers auf die Aethylester monohalogenirter Säuren der aliphatischen Reihe angestellt habe, wurde im Allgemeinen die Thatsache festgestellt, dass der Verlauf dieser Reaction keineswegs ein so einfacher ist, wie man dies aus den Mittheilungen von J. Wislicenus²⁾, welcher diese synthetische Methode zur Darstellung zweibasischer Säuren zuerst anwandte, erwarten durfte, sondern dass hierbei neben einer grösseren Menge zurückgebildeten Fettsäureesters und eines der Acrylsäurereihe angehörigen Esters bezw. dessen Polymeren in allen Fällen zwei isomere Dicarbonsäureester gebildet werden, welche entweder, wie es bei den α -halogenirten Fettsäuren der normalen Reihe der Fall ist, aus den beiden stereochemisch verschiedenen Modificationen der symmetrischen dialkylirten Bernsteinsäuren bestehen oder wie bei dem α -Bromisobuttersäureester aus dem Tetramethylbernsteinsäureester und wie es die Untersuchungen von Auwers

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 47, 104.

²⁾ Ann. d. Chem. 149, 215; diese Berichte 2, 720.