

101. Hans Hofer: Elektrosynthese von Diketonen und Ketonen.

[Mith. aus dem elektrochem. Lab. der techn. Hochschule München.]

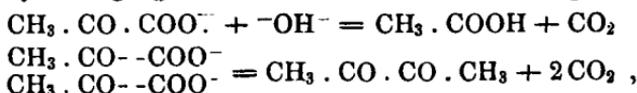
(Eingegangen am 26. Februar.)

Bei dem weiteren Ausbau der von mir in Gemeinschaft mit dem verstorbenen Hrn. Prof. v. Miller gefundenen elektrosynthetischen Reaction¹⁾, welche auf der Elektrolyse von Kaliumsalzen organischer Säuren in Mischung mit essigsanrem Kalium und anderen, niederen, fettsauren Salzen beruht, wurden auch die Salze von Ketonensäuren in den Bereich der Untersuchung gezogen. Da dieselben bisher nicht der Elektrolyse unterworfen wurden, war es nöthig, sie zunächst für sich allein zu elektrolysiren, um zu erfahren, ob sie zu syntbetischen Reactionen neigen oder nicht. Als einfachste Ketonensäuren boten sich Brenztraubensäure, die Acetessigsäure und die Lävulinsäure dar, die Vertreter der α -, β - und γ -Ketonensäuren. Von diesen sind Brenztraubensäure und Lävulinsäure als solche und in ihren Salzen sehr beständig, die Kaliumsalze derselben sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich, sodass also Schwierigkeiten für die Elektrolyse nicht bestanden. Die Acetessigsäure und noch mehr ihre Salze sind dagegen sehr zersetzlich, es war also schon von vornherein zu erwarten, dass dieselbe sich für die Untersuchung nicht recht eignen würde. In der That war es nicht möglich, trotz vieler mit grosser Sorgfalt ausgeführter Versuche, ein für die Elektrolyse taugliches reines Kaliumsalz zu erhalten, und da auch die Homologen der Acetessigsäure, wie Methyl- und Dimethyl-Acetessigsäure ein ganz gleiches Verhalten zeigen, so musste vorläufig die Elektrolyse von β -Ketonensäuren unterbleiben.

Wie schon bemerkt, wurden brenztraubensaures und lävulinsaures Kalium zuerst für sich der Elektrolyse unterworfen. Die Lösung dieser Salze wurde in den positiven Polraum des von mir angegebenen elektrolytischen Apparates gebracht, während der negative Polraum Kaliumcarbonatlösung enthielt, durch die beständig Kohlensäure geleitet wurde. Beim brenztraubensauren Kalium färbte sich der Elektrolyt allmählich grünlich, auch das vorgelegte Wasser, welches die am positiven Pol entwickelten Gase passiren mussten, nahm eine gelblich-grüne Färbung an. Dies deutete sofort auf das Vorhandensein von Diacetyl hin, dessen Entstehen in allerdings ziemlich bescheidener Menge durch die folgende Untersuchung

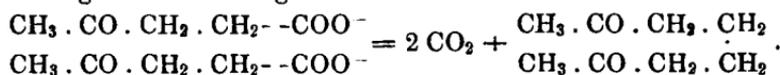
¹⁾ Die bei einer grossen Anzahl organischer Säuren gewonnenen Resultate, welche eine fast allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaction beweisen, werde ich später veröffentlichen.

sicher festgestellt werden konnte. Die Hauptreaction bestand aber in der Bildung von Essigsäure, was sich schon daran zeigte, dass der Elektrolyt nach kurzer Zeit stark saure Reaction annahm. Der Elektrolysenvorgang verläuft also nach den Gleichungen:



der Rest $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot$ der Brenztraubensäure wird grösstentheils in Essigsäure übergeführt, geht aber auch in geringem Grade die synthetische Reaction ein.

Wesentlich besser reagirt die Lävulinsäure nach der Seite der Synthese hin. Die am positiven Pol befindliche Lösung von lävulin-saurem Kalium schied im Verlaufe der Elektrolyse eine stetig wachsende ölige Schicht ab, die bei tieferer Temperatur erstarrte und nach dem Umkrystallisiren reines 2.7-Oktandion lieferte. Bei einem quantitativen Versuch wurden etwa 50 pCt. der theoretischen Ausbeute an Diketon erhalten, die Reaction verläuft also wesentlich nach folgender Gleichung:

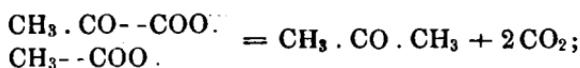


Das verschiedene Verhalten beider Säuren wird natürlich durch die Stellung der Carbonylgruppe bedingt.

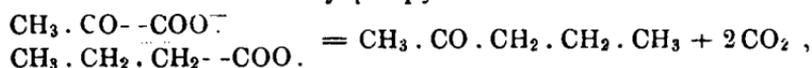
Neben Oktandion entstehen aber auch bei der Lävulinsäure ziemliche Mengen von Essigsäure, indem der elektrolytische Rest der Lävulinsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$, theilweise der Oxydation anheimfällt, wobei die beiden Methylengruppen zu Kohlenoxyd oxydirt werden (aus der Gasanalyse ersichtlich) und die noch verbleibende Gruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot$ mit $\cdot \text{OH}$ sich verbindet.

Nachdem so festgestellt war, dass sowohl brenztraubensaures wie lävulin-saures Kalium die Kolbe'sche Reaction eingehen, konnte um so mehr erwartet werden, dass auch bei der Elektrolyse dieser Salze mit fettsauren Salzen die entsprechenden synthetischen Producte entstehen. Dies bestätigte sich sofort bei den nun folgenden Versuchen.

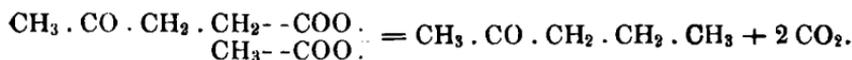
Ein Gemisch von brenztraubensaurem (1 Mol.) und essig-saurem Kalium (3 Mol.) lieferte neben Diacetyl das nach folgender Gleichung erwartete Aceton:



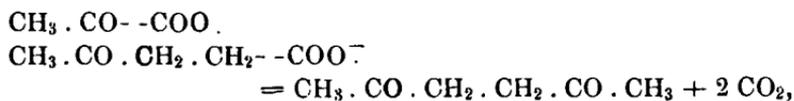
ebenso bildete sich bei der Elektrolyse von brenztraubensaurem und buttersaurem Kalium Methylpropylketon:



und endlich entstand aus lävulinsäurem und essigsäurem Kalium dasselbe Methylpropylketon:



Diese so günstig verlaufenden Reactionen liessen es weiterhin möglich erscheinen, dass ein Gemisch von brenztraubensäurem und lävulinsäurem Kalium ausser den für jedes der Salze zutreffenden Producten auch das nach der Gleichung:



sich ergebende 1.5-Hexandion liefern müsste. Das war in der That der Fall, doch entstanden nur geringe Mengen.

Es sollen natürlich auch noch die Salze anderer Ketonsäuren, besonders der aromatischen Reihe, auf ihr Verhalten in Lösungen für sich und mit fettsäuren Salzen gemischt untersucht werden, derartige Versuche sind schon in Angriff genommen.

Experimentelles.

Die experimentelle Durchführung der im Folgenden beschriebenen Versuche geschah durch Hrn Otto Uhl.

Die zu den Versuchen benöthigte Brenztraubensäure und ein Theil der Lävulinsäure wurde nach den bekannten Vorschriften hergestellt, eine grössere Menge Lävulinsäure wurde von Kahlbaum in vorzüglicher Qualität bezogen. Bekanntlich enthält die nach dem gewöhnlichen Verfahren gewonnene Brenztraubensäure immer etwas schweflige Säure. Da deren Anwesenheit bei der Elektrolyse schädlich wirken würde, so musste ein Mittel gesucht werden, dieselbe zu entfernen. Dies fand sich in der Destillation der rohen Säure im Vacuum. Mit den Wasserdämpfen entwich zuerst die Gesammtmenge der schwefligen Säure, und die darauf bei 61° unter einem Druck von 12 mm überdestillirende Brenztraubensäure war völlig rein. Aus derselben wurde durch Neutralisiren mit Kaliumbicarbonat bei gelinder Wärme und darauffolgendes Einstellen in Eis schön krystallisirtes Kaliumsalz erhalten.

Das lävulinsäure Kalium wurde nicht in fester Form dargestellt, sondern einfach in der für die Elektrolyse geeigneten Concentration (1.5 Th. Salz auf 1 Th. Wasser) durch Neutralisiren von Lävulinsäure mit Kaliumbicarbonat unter Zugabe der gerade nöthigen Menge Wasser bereitet.

Die bei den einzelnen Versuchen angegebene Stromstärke bedeutet gleichzeitig die Stromdichte pro $\frac{1}{2}$ qcm.

Elektrolyse von brenztraubensaurem Kalium.

Anodenraum.	Kathodenraum.
60 g brenztraubens. Kalium, gelöst in 40 ccm Wasser.	Kaliumcarbonatlösung.

Stromstärke 1.5 Amp. — Spannung 17 Volt.

Die während der Elektrolyse am positiven Pol entweichenden Gase hatten eine durchschnittliche Zusammensetzung von 98 pCt. CO₂, 0.4 pCt. O und 1.4 pCt. unabsorbirbaren Gasrest. Kohlenoxyd trat nie auf.

Der positive Elektrolyt reagirte nach kurzer Zeit sauer und nahm eine hellgrüne Färbung an. Er wurde von Zeit zu Zeit mit Kaliumbicarbonat neutralisirt. Auch das vorgelegte Waschwasser, durch welches die am positiven Pol entwickelten Gase streichen mussten, zeigte nach längerer Elektrolysendauer einen Stich in's Grünliche. Nach 10 Stunden wurde die Elektrolyse unterbrochen. Der neutralisirte positive Elektrolyt und das Waschwasser wurden hierauf theilweise abdestillirt, die dabei erhaltenen, stark grün gefärbten Wässer unter Zusatz von Kochsalz wiederholt fractionirt und die unter dem Siedepunkt des Wasser übergegangenen Antheile mit Calciumchlorid vollkommen getrocknet. Mit der geringen Menge der schön gelb gefärbten Flüssigkeit wurde eine Siedepunktsbestimmung nach Siwoloboff ausgeführt. Durch den hierbei constatirten Siedepunkt von 85—86°, im Verein mit dem charakteristischen Geruch und der Farbe der Flüssigkeit, ist die Anwesenheit von Diacetyl sicher erwiesen. Eine Analyse des Körpers konnte nicht ausgeführt werden, da durch einen Unfall die Hauptmenge der Substanz verloren ging. Zum Ersatz derselben wurde der geringe Rest zur Anstellung einer charakteristischen Reaction, nämlich der Ueberführung in *p*-Xylochinon, benutzt und zu diesem Zweck mit verdünnter Natronlauge gekocht. Die dabei entstandene dunkelgefärbte Flüssigkeit wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung verdunsten gelassen. Es blieben gelbe Nadelchen zurück, welche den charakteristischen Geruch des *p*-Xylochinons besaßen.

Um auch die bei der Elektrolyse sich bildende Essigsäure nachzuweisen, wurde bei einem weiteren Versuch die zeitweise Neutralisation des Elektrolyten unterlassen, der Elektrolyt dann ausgeäthert und die in Lösung gegangenen Säuren durch Schütteln mit Wasser wieder ausgezogen. Aus dieser wässrigen Lösung wurde mit Phenylhydrazin die Brenztraubensäure ausgefällt, das Filtrat mit Calciumcarbonat am Rückflusskühler gekocht, und die Lösung des Calciumsalzes auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Dabei blieb eine ziemliche Menge eines weissen Salzes zurück, das die charakteristischen Reactionen der Essigsäure zeigte und mit salpetersaurem

Silber ein Silbersalz lieferte, dessen Analyse auf essigsäures Silber stimmte.

Ber. Ag 64.59. Gef. Ag 64.48.

Elektrolyse eines Gemisches von brenztraubensaurem und essigsäurem Kalium.

Anodenraum.

30 g brenztraubensaures Kalium, gelöst in 20 ccm Wasser, und 118 g Kaliumacetatlösung (1.5 : 1).
Molekularverhältniss 1 : 3.

Kathodenraum.

Kaliumcarbonatlösung.

Stromstärke 1.5—2.0 Amp. — Spannung 17—18 Volt.

Gasanalyse: 68.4—78 pCt. CO₂, 0.2—0.4 pCt. O, 21.8—31.4 pCt. Gasrest (wesentlich Aethan). Auch hier tritt Kohlenoxyd nicht auf.

Um mit den Gasen entweichendes Aceton aufzufangen, war an die Gasableitungsröhre ein in Eis gestelltes U-Rohr und eine mit Wasser beschickte Waschflasche angeschlossen.

Der positive Elektrolyt blieb für lange Zeit neutral, es tritt also die Bildung von Essigsäure aus dem Rest der Brenztraubensäure in den Hintergrund. Der neutralisirte Elektrolyt sowie das Waschwasser wurden theilweise abdestillirt, dem Destillat der angenehm geistig riechende Inhalt des U-Rohres beigefügt und Natriumbisulfitlösung zugegeben. Dabei schied sich eine kleine Oelschicht ab, die der Natur der Sache nach nur Essigsäuremethylester sein konnte, welcher, wie Kolbe nachgewiesen hat, bei der Elektrolyse von essigsäurem Kalium in geringer Menge entsteht. In der That liess sich in dem Oel nach dem Verseifen Essigsäure leicht nachweisen. Die Bisulfitlösung wurde hierauf mit einem kleinen Ueberschuss von Soda zersetzt und theilweise abdestillirt. Es ging hierbei eine klare, von etwas Diacetyl schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit über, die nochmals fractionirt, eine Hauptfraction von 58—60° lieferte. Diese zeigte alle Reactionen des Acetons und ergab mit *p*-Bromphenylhydrazin das bei 93° schmelzende Bromphenylhydrazon des Acetons.

Elektrolyse eines Gemisches von brenztraubensaurem und buttersäurem Kalium.

Anodenraum.

30 g brenztraubensaures Kalium, gelöst in 20 ccm Wasser, dazu 90 g buttersäures Kalium, gelöst in 60 ccm Wasser.

Kathodenraum.

Kaliumcarbonatlösung.

Molekularverhältniss 1 : 3.

Stromstärke 2—2.5 Amp. — Spannung 20 Volt.

Gasanalysen: 81.4—89.2 pCt. CO₂, 0.6—1.2 pCt. O, 1.0—1.8 pCt. CO, 8.2—16.6 pCt. Gasrest (wesentlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe).

Nach etwa $\frac{1}{2}$ -stündiger Elektrolyse war im positiven Polraum die Bildung einer Oelschicht bemerkbar, die stetig anwuchs. Nach beendeter Elektrolyse wurde der Elektrolyt neutralisirt, darauf die ölige Schicht abgehoben und mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Die Bisulfitlösung wurde von einem in ziemlicher Menge unangegriffen bleibenden Oel getrennt und nach dem Uebersättigen mit Sodalösung der Destillation unterworfen. Dabei ging mit den Wasserdämpfen ein etwas grün gefärbtes Oel (Diacetyl enthaltend) über, das, mit Chlorcalcium getrocknet, grösstentheils bei $99-101^{\circ}$, dem Siedepunkte des Methylpropylketons, überdestillirte. Seine Identität mit diesem Keton konnte durch den Schmelzpunkt des Semicarbazons, der bei 100° lag, und durch eine Stickstoffbestimmung dieses Semicarbazons zweifellos festgestellt werden.

Ber. N 29.37. Gef. N 29.59.

Der bei der Behandlung mit Bisulfit zurückgebliebene Anteil des Elektrolyseproducts bestand, wie die hier nicht näher zu schildernde Untersuchung zeigte, aus geringen Mengen von Estern der Buttersäure, sowie aus grösseren Mengen von Kohlenwasserstoffen, wesentlich Hexan und Dekan. Die Bildung des Hexans erklärt sich ohne Weiteres aus der Elektrolyse des buttersauren Kaliums, die des Dekans dagegen dadurch, dass die zur Herstellung des buttersauren Kaliums verwendete Buttersäure nicht rein war, sondern wie eine Prüfung ergab, Capronsäure enthielt.

Elektrolyse von lävulinsaurem Kalium.

Anodenraum.

Kathodenraum.

26.5 g lävulinsaures Kalium in Lösung | Kaliumcarbonatlösung.
(1.5 : 1).

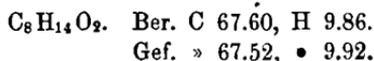
Stromstärke 2 Amp. — Spannung 20 Volt.

Gasanalyse: 85.4—86.8 pCt. CO_2 , 0.2—0.4 pCt. O, 10.2—11.0 pCt. CO, 2.0—3.8 pCt. Gasrest.

Gegenüber der Elektrolyse des brenztraubensauren Kaliums ist hier das Auftreten grösserer Mengen Kohlenoxyds zu constatiren, über dessen Entstehung schon das Nöthige in der Einleitung gesagt wurde.

Im Verlaufe der Elektrolyse schieden sich bedeutende Mengen eines gelblich gefärbten Oeles ab, der Elektrolyt selbst wurde stark sauer und musste zeitweise neutralisirt werden. Das vom Elektrolyten getrennte Oel besass einen stark zu Thränen reizenden Geruch, wie er dem Acrolein zukommt, doch konnte solches trotz mannigfacher Versuche nicht sicher nachgewiesen werden. Zur weiteren Verarbeitung wurde das Oel, welches etwas sauer reagirte, mit einer Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt und dann mit Natriumbisulfitlösung versetzt. Unter starker Erwärmung bildete sich hierbei eine kleister-

artige Substanz, die in Wasser gelöst und zur Entfernung von Verunreinigungen mit Aether extrahirt wurde. Die Bisulfitlösung wurde hierauf mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein gelblich gefärbter Krystallkuchen, aus dem beim Umkrystallisiren mit Petroläther prachtvoll glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 43–44° erhalten wurden. Dieser Schmelzpunkt, sowie eine Elementaranalyse beweisen die Identität des Körpers mit dem schon von Marshall und Perkin¹⁾ beschriebenen 2.7-Oktandion.



Von diesem Diketon wurde noch das Semicarbazon dargestellt, welches eine pulverige, feinkörnige, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlösliche, weisse Substanz vom Schmp. 223° bildet. Bei einer Stickstoffbestimmung desselben wurden 33.19 pCt. N gefunden, während die Theorie 32.8 pCt. N verlangt.

Die in Folge Oxydation des elektrolytischen Restes der Lävulinsäure entstandene Essigsäure wurde durch Destillation des mit Schwefelsäure angesäuerten wässrigen Theiles des Elektrolyten, Ueberführen des sauren Destillates in das Calicumsalz und Ausführung der Kakodyl- und Essigsäuremethylester-Reaction in sicherer Weise nachgewiesen.

Elektrolyse eines Gemisches von lävulinsaurem und essigsaurem Kalium.

Anodenraum.	Kathodenraum.
26 g lävulinsaures Kalium und 49.6 g essigsaures Kalium in Lösung 1.5 : 1.	Kaliumcarbonatlösung.
Molekularverhältniss 1 : 3.	

Stromstärke 1.5–2.0 Amp. — Spannung 16 Volt.

Gasanalyse: 60.8–73.2 pCt. CO₂, 0.2–0.5 pCt. O, 1.8–4.0 pCt. CO, 23.4–25.0 pCt. Gasrest.

Die Reaction des positiven Elektrolyten war während der ganzen Dauer der Elektrolyse neutral, resp. schwach alkalisch. Nach 1-stündiger Elektrolyse trat eine bräunlich gefärbte Oelschicht auf, deren Menge stetig zunahm. Dieselbe wurde vom wässrigen Theil getrennt und nach dem Trocknen bis 130° destillirt, wobei ein farbloses Oel übergang, während eine schmierige, dunkle Masse im Kolben zurückblieb. Die Fraction bis 130° wurde nun mit Bisulfitlösung geschüttelt, der entstandene Krystallbrei abgesaugt und mit Natriumcarbonat zersetzt. Das beim Destilliren übergangende Oel erwies sich sowohl durch

¹⁾ Journ. of the Chem. Soc. 56, 224.

den Schmelzpunkt seines Semicarbazons (100°) als durch eine Stickstoffbestimmung des Letzteren als Methylpropylketon.

Ber. N 29.37. Gef. N 29.57.

Aus dem im Kolben verbliebenen Rückstand konnte 2.7-Oktandion vom Schmp. 44° in grösserer Menge isolirt werden.

Elektrolyse eines Gemisches von brenztraubensaurem und lävulinsaurem Kalium.

Anodenraum.	Kathodenraum.
26 g brenztraubensaures und 31 g lävulinsaures Kalium in Lösung 1.5:1	Kaliumcarbonatlösung.
Molekularverhältniss 1:1.	

Gasanalyse: 86.8—97.0 pCt. CO₂, 0.2—0.4 pCt. O, 1.3—5.3 pCt. CO, 1.6—7.6 pCt. Gasrest.

Erst nach längerer Zeit trat im positiven Elektrolyten die Bildung einer relativ geringen Oelschicht ein. Der Elektrolyt wurde nach Beendigung des Versuches neutralisirt und mit Aether ausgezogen. Der nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende Rückstand lieferte, der fractionirten Destillation unterworfen, eine kleine Menge eines gelblichgrün gefärbten Vorlaufs, eine Hauptfraction von 183—190° und einen im Kolben zurückbleibenden, schmierigen Rest. Letzterer enthielt das bei der Elektrolyse gebildete 2.7-Oktandion. Die Fraction 183—190°, in welcher das erwartete Acetylaceton vorliegen musste, wurde mit Salpetersäure, 1.45 spec. Gewicht, schwach erwärmt und das Reactionsproduct mit Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Letzteren hinterbleiben allerdings nur wenige Kryställchen, deren Schmp. 128° mit dem von Angeli angegebenen übereinstimmt und die Gegenwart von Acetylaceton beweist.

102. Ernst Menne: Ueber Pseudoharnstoffe.

[Aus dem I. Chem. Berliner Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 23. Februar.)

Als »Pseudothioharnstoffe« hat Gabriel¹⁾ basische Verbindungen von ringförmiger Constitution bezeichnet, welche mit den Thioharnstoffen isomer sind. Sie wurden von ihm und seinen Schülern erhalten theils durch Einwirkung von Bromäthylamin und dessen Homologen auf Rhodankalium oder Senföle, theils aus den ein ungesättigtes Radical enthaltenden Thioharnstoffen mittelst starker Salzsäure im Einschussrohr bei 100°. In beiden Fällen musste die intermediäre

¹⁾ Diese Berichte 22, 1139.