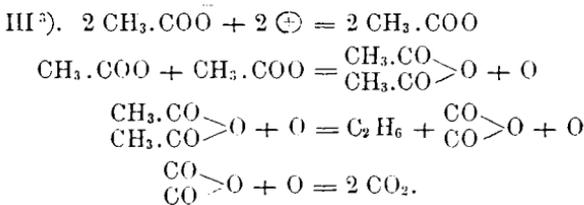
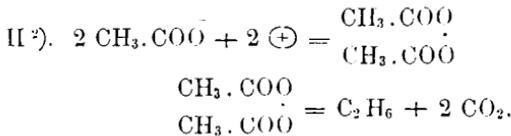
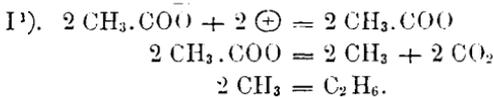


562. F. Kaufler und C. Herzog: Zur Elektrolyse der Carbonsäuren.

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

I. Elektrolyse der Essigsäure.

Für die Äthanbildung aus Essigsäure werden folgende Auffassungen vertreten:

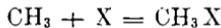


Die erste Auffassung nimmt also intermediär das Auftreten freier Methylgruppen an, die zweite das Auftreten einer Substanz, die nichts anderes ist als das auf anderem Wege darstellbare Acetyl-superoxyd, die dritte nimmt Essigsäureanhydrid als Zwischenprodukt an.

Das Äthan entsteht nach I durch Vereinigung zweier Methylgruppen. Wenn nun anderweitige Atome vorhanden sind, die sich mit der Methylgruppe vereinigen können, so wäre neben der Reaktion



als zweite Reaktion



zu erwarten.

In dieser Beziehung erschien das Jod besonders geeignet, da es auf Essigsäure und Essigsäureanhydrid nicht einwirkt. Ebenso konnte

¹⁾ Brown und Walker, *Ann. d. Chem.* **261**, 107 [1891].

²⁾ Schall, *Ztschr. f. Elektrochem.* **3**, 86 [1896].

³⁾ Kekulé, *Ann. d. Chem.* **131**, 79 [1864]. — Bourgoïn, *Ann. chim. phys.* [4] **14**, 157 [1868].

die Einwirkung von Jod auf Acetylsuperoxyd mit Hinblick auf eine eventuelle Jodmethyl-Bildung untersucht werden.

Eine Elektrolyse von Fettsäuren in Gegenwart von Jod wurde bereits von v. Miller und Hofer¹⁾ vorgenommen. Bei der Elektrolyse von Propionsäure konnten sie geringe Spuren von Jodäthyl konstatieren. Jedoch ist dieser Befund insofern nicht beweiskräftig, als die Entstehung von Jodpropionsäure unter den Versuchsbedingungen nachgewiesen werden konnte, somit nicht erwiesen war, ob die Einführung des Jods in das von ihnen gefundene Jodäthyl vor oder nach der Abspaltung der Kohlensäure stattgefunden hatte

Wenn man Acetate in Gegenwart von Jod elektrolysiert, gelingt es auch bei sehr guter Kühlung nicht, Jodmethyl zu kondensieren, da es mit den gleichzeitig im Überschuß vorhandenen anderen Gasen wie Äthan, Kohlendioxyd usw. zu stark verdünnt ist. Daß aber eine flüchtige Jodverbindung entsteht, kann man daraus erkennen, daß die Anodengase, nachdem sie durch Behandlung mit Wasser und rotem Phosphor von Joddämpfen befreit sind, mit alkoholischer Silbernitratlösung eine Fällung geben.

Es war daher notwendig, diese Verbindung auf chemischem Wege zu fixieren. Hierzu empfahl sich gemäß der Methode von Feist²⁾ die Absorption in alkoholischer Dimethylanilinlösung, wobei das Entstehen einer Ammoniumverbindung zu erwarten war. Tatsächlich wurde Trimethylphenylammoniumjodid erhalten, wodurch die fragliche jodhaltige, flüchtige Verbindung als Jodmethyl charakterisiert war.

Gegen diesen Beweis des intermediären Entstehens von Methylgruppen könnte geltend gemacht werden, daß das Jodmethyl aus dem gemäß Gleichung II entstehenden Acetylsuperoxyd durch das Jod entstanden sei. Diese Auffassung ist aber schon an und für sich recht unwahrscheinlich, da Acetylsuperoxyd mit Wasser schnell zerfällt, und außerdem Essigsäurederivate durch Jod allein bei niedriger Temperatur nicht substituiert werden. Um jedoch volle Gewißheit zu erlangen, wurde die Einwirkung von Jod auf Acetylsuperoxyd untersucht, und zwar, um eine vorzeitige Zersetzung des Superoxyds zu vermeiden, in Benzollösung. Wie zu erwarten war, konnte auch bei Anwendung erheblicher Substanzmengen keine Spur Jodmethyl gefaßt werden.

Noch viel weniger ist die Entstehung von Jodmethyl mit der dritten Auffassung der Fettsäure-Elektrolyse vereinbar, denn hierzu müßte eine Oxydation, die normalerweise zu einem Kohlenwasserstoff

¹⁾ Diese Berichte **28**, 2427 [1895].

²⁾ Diese Berichte **33**, 2094 [1900].

führt, in Gegenwart von Jod zu einem Jodsubstitutionsprodukt führen. Nach allen Erfahrungen aber über Oxydationen resp. Halogensubstitutionen wäre zu erwarten, daß an jener Stelle des Moleküls, wo die Lockerung eintritt, eine viel weitergehende Oxydation resp. Halogenisierung auftreten müßte. Man denke nur an die chemische oder elektrochemische Jodierung des Alkohols, die zum Jodoform führt.

Als Elektrolysiergefäß diente ein ca. 300 ccm fassendes Becherglas, welches mit einem eingeschliffenen Glasdeckel versehen war. Durch diesen Deckel waren gasdicht eingeführt: ein Tondiaphragma zur Aufnahme der Kathode, ein Glasrohr mit eingeschmolzener Anode, ein Thermometer und ein Ableitungsrohr für die entweichenden Gase.

Die Kathode bestand aus Bleiblech, die Anode, deren Größe ca. 12 qcm betrug, aus blankem Platinblech. Die Anodenflüssigkeit war eine Lösung von 65 g Kaliumacetat in 160 ccm Wasser. Dazu kamen 10 g Jod, die auf die horizontal umgebogene Platinanode gelegt wurden, damit sie besser mit den entstehenden Elektrolysenprodukten reagieren konnten. Als Kathodenflüssigkeit diente eine verdünnte Sodalösung. Die Kühlung wurde durch fließendes Wasser bewirkt.

Die entweichenden Anodengase führte man zunächst durch einen mit 0.5 g rotem Phosphor und 20 ccm Wasser beschickten Absorptionsapparat. Durch ein Wasserbad wurde die Absorptionsflüssigkeit, welche die durchgeleiteten Gase von mitgerissenem Jod befreien sollte, auf einer Temperatur von 60—70° gehalten. Zur Aufnahme des Jodmethyls war ein Kaliapparat bestimmt, der eine Lösung von 4 g Dimethylanilin in 30 ccm Alkohol enthielt. Das Dimethylanilin war vorher zur Reinigung destilliert worden. Die Elektrolyse geschah mit einer Stromstärke von 2½ Ampere und dauerte sechs Stunden bei einer durchschnittlichen Temperatur von 25°.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die alkoholische Dimethylanilinlösung auf dem Wasserbad eingedampft. Es blieb ein gelbbrauner Sirup zurück, den man zur Reinigung in Methylalkohol löste und mit Äther wieder ausfällte. Der getrocknete weiße Niederschlag zeigte den Schmp. 204° (unkorr.). Für Trimethylphenylammoniumjodid ist 211—212° angegeben.

Die Substanz wurde durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung unter Anwendung einiger Tropfen Kaliumchromatlösung als Indicator analysiert.

Die Jodbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.1431 g Sbst.: 5.41 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NJ}$. Ber. J 48.26. Gef. J 47.96.

Dasselbe Resultat wurde erhalten, als eine Lösung von Natriumacetat und Jodkalium elektrolysiert wurde, indem hier zunächst

das Jod auf elektrolytischem Wege frei gemacht wurde. 40 g kry-
stallisiertes Natriumacetat und 10 g Jodkalium wurden in 100 ccm
Wasser gelöst und während 12 Stunden mit 1.6 Ampere elektrolysiert.
Es wurden 0.5 g einer krystallinischen Masse vom Schmp. 193° er-
halten. Durch weiteres Umkrystallisieren stieg derselbe auf 212—213°.

0.1910 g Subst.: 7.22 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃.

C₉H₁₄NJ. Ber. J 48.26. Gef. J 47.95.

Man könnte ferner noch den Einwand erheben, daß sich das
Jodmethyl aus intermediär entstandener Jod-essigsäure gebildet habe.
Wenn schon diese Vermutung nicht wahrscheinlich war, wurde
doch auch hier ein Kontrollversuch gemacht. Die Versuchsbedin-
gungen waren die nämlichen wie diejenigen bei der Elektrolyse des
Kaliumacetats. Man elektrolysierte vier Stunden lang mit 2 Ampere.
Die Elektrolysierrüssigkeit wurde nach der Elektrolyse bis zur völligen
Lösung des Jods mit Sulfitlauge versetzt und hierauf ausgeäthert.
Die ätherische Lösung schüttelte man mehrmals mit Natronlauge
und verdampfte hierauf den alkalischen Auszug zur Trockne. Eine
kleine Probe des festen Rückstandes brachte man mit Kupferoxyd
in die farblose Bunsen-Flamme. Es zeigte sich aber keine grüne
Flammenfärbung. Also war bei der Elektrolyse auch keine Jod-
essigsäure gebildet worden.

Sämtliche Beobachtungen stimmen also auf Formel I, auf das
intermediäre Auftreten von Methylgruppen.

Foerster und Piguet¹⁾ erklärten sich für die Superoxyd-
theorie, da sie bei der Elektrolyse des Kaliumacetats an der Anode
starke Übergangswiderstände nachwiesen, was sie als Anzeichen
für die Bildung des Acetylsuperoxyds auffaßten. Es erscheint jedoch
etwas gewagt, aus dem Auftreten eines Übergangswiderstandes den
Schluß auf das Entstehen einer bestimmten Substanz zu ziehen. In
der Zwischenzeit war beobachtet worden, daß an Blei- oder Queck-
silberkathoden in Schwefelsäure²⁾ ziemlich beträchtliche Übergangs-
widerstände auftreten, und es war demgemäß nicht auszuschließen,
daß auch an Platinanoden Ähnliches geschehen könne.

Es wurde daher in vorliegender Arbeit untersucht, inwieweit
blankes Platin in bestleitender Schwefelsäure sowohl anodisch, als
auch kathodisch Übergangswiderstände zeigt. Die Schaltung entsprach
jener, die in der erwähnten Arbeit von Kaufler wiedergegeben ist.
Zunächst mußten Elektrodenmaterialie gefunden werden, die keinen
Übergangswiderstand zeigten. Als solche erwiesen sich für die Ka-

¹⁾ Ztschr. f. Elektrochem. 10, 729 [1904].

²⁾ Kaufler, Ztschr. f. Elektrochem. 14, 321, 749 [1908].

thode das Kupfer, für die Anode das Bleisuperoxyd. Die Messungen in einem System, das ganz analog dem in der angegebenen Arbeit beschriebenen aufgebaut war — nur daß als Kathode ein Kupferblech diente —, ergab folgende Werte:

Elektrolysierflüssigkeit: bestleitende Schwefelsäure.

J = korrigierte Stromstärke in Ampere.

E = Spannung in Volt, W = Widerstand in Ohm, T = 18°.

Elektrodenfläche = 20 qcm.

J	E	W · 10 ⁻³	W im Mittel
0.155	2.775	235, 194, 226, 193	0.212
0.255	2.850	212, 220, 197	0.210
0.465	2.935	203, 194, 210	0.202
0.685	3.055	192, 203, 181, 203, 192, 202	0.196
0.000	—	181, 183, 198, 186, 198, 192, 186	0.189

Man sieht hieraus, daß die Übergangswiderstände an der Kupfer- und der Bleielektrode zusammen ganz minimal sind und von der Stromdichte kaum abhängen. Eine Kupferkathode und ebenso eine Bleisuperoxydanode weisen also beim Stromdurchgang keinen erheblichen Übergangswiderstand auf.

Durch Kombination einer derartigen, von Übergangswiderstand freien Elektrode mit einer anderen zu untersuchenden ist die Größe des beim Stromdurchgang auftretenden Übergangswiderstandes leicht zu bestimmen, da ja der Gesamtbetrag der Widerstandsänderung von dem Übergangswiderstand an der anderen Elektrode herrührt.

I. Kupferkathode; glatte Platinanode von 15 qcm Fläche
(Bezeichnungen wie vorstehend):

J	E	W · 10 ⁻³	W im Mittel
0.16	2.71	451, 443, 383, 395	0.418
0.21	2.80	358, 406, 387, 389	0.385
0.34	2.85	374, 327, 338, 318	0.339
0.465	2.93	285, 312, 338	0.312
0.685	3.00	289, 290, 300	0.293
0.855	3.08	272, 270, 270	0.271
1.185	3.14	252, 264, 260	0.259
1.595	3.20	233, 245, 241, 239	0.239
2.450	3.40	216, 220, 231	0.222
3.400	3.91	236, 215, 202	0.218

Nach Beendigung des Versuches wurde ein Tropfen Bleiacetat-lösung hinzugesetzt und kurze Zeit elektrolysiert, um das Platin mit

einer Bleisuperoxydschicht zu überziehen. Das System zeigte nun mehr, im stromlosen Zustande gemessen, folgende Widerstände:

0.198 0.202 0.203 0.201 Mittel 0.201

Hieraus ist ersichtlich, daß an Platinanoden bedeutende Übergangswiderstände auftreten, die bei Stromdichten von 0.01—0.02 Ampere nahezu 3 Ohm pro qcm der Elektrodenfläche betragen.

Die Abhängigkeit dieses Übergangswiderstandes von der Stromdichte ist ganz ähnlich jener bei Blei und Quecksilber beobachteten, indem mit steigender Stromdichte der Übergangswiderstand abnimmt. Die einfachste Erklärung hierfür ist wohl die, daß durch die heftige Gasentwicklung bei den größeren Stromstärken die isolierende Zwischenschicht zerrissen wird.

II. Glatte Platinkathode von 15 qcm Fläche;
Bleisuperoxydanode:

J	E	W. 10^{-3}	W im Mittel
0.245	2.77	217, 247, 234, 227	0.231
0.355	2.82	252, 247, 265, 239	0.251
0.515	2.88	260, 281, 278, 290	0.277
0.720	2.93	252, 256, 258, 255	0.255
1.005	3.03	252, 236, 245, 245	0.244

Nach Beendigung des Versuches wurde etwas Kupfersulfat, gelöst in bestleitender Schwefelsäure, hinzugesetzt und die Kathode verkupfert. Das System zeigte dann folgenden Widerstand:

J	W. 10^{-3}	W im Mittel
0.2	171, 172, 167	0.170
0.0	176, 172, 170	0.173

Hieraus ist ersichtlich, daß auch kathodisch am blanken Platin Übergangswiderstände auftreten; jedoch sind diese beträchtlich geringer als jene an der Anode. Sie betragen im Maximum die Hälfte der letzteren, indem höchstens 1.6 Ohm pro qcm der Elektrodenfläche beobachtet wurden.

In Anbetracht dieser Tatsachen stellen sich die Beobachtungen von Foerster und Piguët als Eigenschaft der glatten Platinelektroden dar, nicht aber als Charakteristikum der Acetat-Elektrolyse.

II. Halogen-essigsäuren.

1. Monochlor-essigsäure.

Bei den ältesten Untersuchungen über diesen Gegenstand, die von Kolbe ausgeführt wurden, waren Anoden- und Kathodenraum nicht getrennt¹⁾. Die elektrolysierte Flüssigkeit enthielt demgemäß Gemische von anodischen und kathodischen Produkten.

Die ersten Angaben über die Elektrolyse chlorierter Fettsäuren unter spezieller Berücksichtigung und Isolierung der Anodenprodukte wurden von Troeger und Ewers²⁾ gemacht, welche aus Monochlor-essigsäure Kohlendioxyd, Chlor, Sauerstoff und Kohlenoxyd erhielten; einen öligen Bestandteil konnten sie nicht isolieren.

Dieser Befund erschien einigermaßen merkwürdig, denn, ebenso wie aus Essigsäure in Gegenwart von Jod das Monohalogen-substitutionsprodukt, konnte man aus bereits halogenierter Essigsäure ein Dichlorsubstitutionsprodukt, also Methylenchlorid, erwarten. Hierfür findet sich allerdings in der Arbeit von Troeger und Ewers bereits ein Anhaltspunkt, indem die genannten Autoren von einem wasserlöslichen Gas sprechen.

Auch war anzunehmen, daß analog dem Trichloressigsäure-trichlormethylester, der sich bei der Elektrolyse der Trichloressigsäure bildet, ein Monochlorderivat entstehe.

Es wurde in der Tat durch die vorliegenden Untersuchungen nachgewiesen, daß die Elektrolyse der Monochloressigsäure nach den zwei angegebenen Richtungen verläuft, und sowohl Methylenchlorid als auch Monochloressigsäure-monochlormethylester liefert.

Allerdings sind zur Isolierung dieser Körper gewisse Vorsichtsmaßregeln notwendig. Das Methylenchlorid ist sehr stark mit Gasen, wie Chlor, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff verdünnt, so daß es starker Kühlung bedarf, um dasselbe zu kondensieren. Der Monochloressigsäure-monochlormethylester hinwiederum ist durch Wasser ziemlich leicht zersetzlich; es ist daher hier gute Kühlung während der Elektrolyse unbedingt erforderlich.

Die Elektrolyse der Monochloressigsäure geht also z. T. ganz analog derjenigen der unsubstituierten Essigsäure vor sich. Es entsteht der Rest $\text{CH}_2\text{Cl.COO}$, welcher Kohlensäure abspaltet und in den Rest CH_2Cl übergeht. Dieser Rest kann sich entweder mit dem $\text{CH}_2\text{Cl.COO}$ verbinden und Monochloressigsäure-monochlormethylester liefern, oder er kann mit dem gleichzeitig vorhandenen Chlor reagieren und Methylenchlorid bilden.

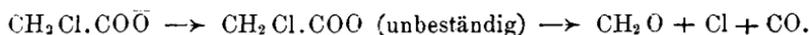
¹⁾ Ann. d. Chem. **69**, 279 [1849].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **58**, 127 [1898].

Nun ist aber das nur eine Nebenreaktion, und die Hauptmenge des Stromes wird zur Bildung von Chlor, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Salzsäure verwendet.

Es fragt sich nunmehr, wie dieser Prozeß zu formulieren ist. Daß primär der Rest $\text{CH}_2\text{Cl.COO}$ abgeschieden wird, ist jedenfalls anzunehmen. Er muß also, außer in der angegebenen, noch in einer anderen Weise zerfallen. Hierzu ist die wahrscheinlichste Annahme, daß der Rest CH_2ClCOO in Cl und CH_2COO zerfällt. Eine Chlorabscheidung ist ja erwiesen. Diese beruht auf einem primären Zerfall, denn bereits ganz geringe Strommengen scheiden Chlor ab.

Ebenso ist das Kohlenoxyd gleich von Anfang der Elektrolyse an vorhanden. Man kann nun annehmen, daß es direkt aus dem Rest $\text{CH}_2\text{Cl.COO}$ herausgespalten wird, oder daß es durch die oxydative Einwirkung des Chlors auf die sonstigen Zerfallsprodukte entsteht. Nach der ersten Auffassung wäre der Vorgang folgendermaßen zu formulieren:

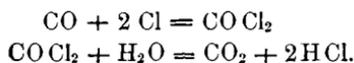


Nach dieser Bruttogleichung sollte gleichzeitig Formaldehyd auftreten. Allerdings ist nicht anzunehmen, daß sich neben Chlor erhebliche Mengen erhalten können. Tatsächlich ist es gelungen, die Anwesenheit von Formaldehyd nach der Methode von Rimini¹⁾ qualitativ nachzuweisen.

Es muß hier aber noch der Vorbehalt gemacht werden, daß eine Entstehung des Formaldehyds aus dem Methylenchlorid nicht ganz ausgeschlossen ist.

Die freie Salzsäure, welche von Troeger und Ewers gefunden wurde, wäre demnach hauptsächlich aus der Einwirkung des Chlors auf Formaldehyd oder Kohlenoxyd zu erklären.

Das Kohlendioxyd entsteht einerseits primär durch Zerfall des Ions der Chloressigsäure nach dem allgemeinen Schema der Fettsäure-Elektrolyse, andererseits ist es als Oxydationsprodukt aufzufassen. Hierfür konnte bewiesen werden, daß Kohlenoxyd, welches an einer chlorentwickelnden Elektrode vorbeigeleitet wird, z. T. in Kohlendioxyd übergeht. Die Reaktion verläuft jedenfalls nach dem Schema:



Bemerkenswert ist, daß keine Spur Äthylenchlorid gefunden wurde, daß also die Vereinigungstendenz halogener Methylgruppen anscheinend sehr gering ist.

¹⁾ Ann. di Farmacol. 1898, 97--101.

Die zur Verwendung kommende Monochloressigsäure von Kahlbaum wurde vor dem Gebrauch mit $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge titriert und erwies sich dabei als rein.

260 g dieser Säure löste man in 300 ccm Wasser und versetzte mit Natriumcarbonat bis zur schwach sauren Reaktion. Die Elektrolyse wurde in einem Becherglase vorgenommen, das man zur Kühlung in Eis stellte. Als Anode diente blankes Platin, als Kathode ein spiralförmiger Kupferdraht. Ein Tondiaphragma trennte Anoden- und Kathodenraum. Die theoretisch erforderliche Strommenge betrug 73 Amperestunden.

Man elektrolysierte 28 Stunden lang mit einer Stromstärke von 3 Ampere.

Unter der Anode war ein trichterförmiges Glas angebracht, in welchem sich die während der Elektrolyse entstehenden und zu Boden sinkenden Öltröpfchen sammeln konnten. Durch diese Vorrichtung bezweckte man, daß das in der Spitze des Trichters sich ansammelnde Öl infolge seiner geringen Berührungsfläche mit dem Wasser viel weniger einer Zersetzung durch dasselbe ausgesetzt war.

Es hatten sich 1.6 g Öl ausgeschieden, die man über Chlorcalcium trocknete und hierauf destillierte. Von den drei Fraktionen, die bei $100-140^{\circ}$, $155-173^{\circ}$ und $200-245^{\circ}$ übergangen, wurde die mittlere, die die Hauptmenge enthielt, einer nochmaligen Destillation unterworfen. Man erhielt als reines Produkt 0.69 g eines farblosen Öls, das bei $160-164^{\circ}$ (unkorr.) überdestillierte.

Aus diesem Siedepunkt ergab sich die Wahrscheinlichkeit, daß der Monochloressigsäure-monochlormethylester vorliege, dessen Bildung zu erwarten war, und dessen Siedepunkt von Descudé¹⁾ mit $155-160^{\circ}$ angegeben ist. Die Analyse bestätigte diese Annahme.

Eine Chlorbestimmung nach Carius zeigte folgendes Resultat:

0.0816 g Sbst.: 0.1626 g AgCl.

$C_3H_4O_2Cl_2$. Ber. Cl 49.60. Gef. Cl 49.28.

Eine weitere Identifizierung wurde durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes mittels eines kleinen Pyknometers vorgenommen.

Spezifisches Gewicht = 1.428

Descudé fand¹⁾ $D^{19} = 1.420$

Die entwickelten Gase bestehen hauptsächlich aus Chlor, Kohlendioxyd, Sauerstoff und Kohlenoxyd.

Über den zeitlichen Verlauf der Elektrolyse vergl. die Angaben in der Dissertation von C. Herzog²⁾. Hier sei nur erwähnt, daß auch bei ganz geringen Strommengen, wie 1-6 Amp.-Sek., Chlor im Betrage von rund 5% der Elektrizitätsmenge gebildet wird.

Es ist hieraus ersichtlich, daß die Bildung des Chlors ein primärer Vorgang ist.

Es bestätigte sich auch die Annahme, daß aus dem Ion $CH_2Cl.COO$ durch Austritt von Chlor und Kohlenoxyd Formaldehyd entstehe.

¹⁾ Compt. rend. 136, 1565-1566 [1903].

²⁾ Zürich 1909 (Gebr. Leemann & Co.).

In einem Becherglase löste man 70 g Monochloressigsäure in 70 ccm Wasser, neutralisierte mit Natriumcarbonat und elektrolysierte mit 1.5 Ampere. Von drei zu drei Minuten wurden aus der Elektrolysierflüssigkeit ca. 2 ccm herauspipettiert und in folgender Weise auf Formaldehyd geprüft.

Man ließ die Flüssigkeit in ein Reagensglas ausfließen und gab einen Tropfen einer 30-prozentigen Phenylhydrazinlösung, einen Tropfen einer verdünnten Nitroprussidnatriumlösung und wenig Natronlauge hinzu. Nach 12 Minuten konnte man eine tiefe Blaufärbung konstatieren; das Vorhandensein von Formaldehyd war somit qualitativ nachgewiesen. Ein Versuch, diesen Körper durch Kondensation mit *p*-Nitrophenylhydrazin abzuscheiden und so quantitativ zu bestimmen, gelang jedoch nicht.

Wie schon erwähnt wurde, entsteht das bei der Monochloressigsäure-Elektrolyse auftretende Kohlendioxyd vielleicht teilweise durch Oxydation des Kohlenoxyds. Um dies zu beweisen, leitete man unter einer vertikalen Platinelektrode, an der sich aus einer 30-prozentigen Chlorkaliumlösung elektrolytisch Chlor entwickelte, einen Kohlenoxydstrom derart ein, daß die Gasblasen an der Elektrode entlang strichen und so mit dem entwickelten Chlorgas in innige Berührung kamen.

Es wurden beispielsweise einmal auf diese Weise 4.4 % des Kohlenoxyds in Kohlendioxyd übergeführt.

Bei der Ausführung der Gasanalyse bemerkten wir, ebenso wie Tröger und Ewers, ein »wasserlösliches Gas«, das wesentliche Fehler bei den Absorptionsversuchen veranlaßte; es wurde auf folgende Weise identifiziert.

80 g Monochloressigsäure, in 110 ccm Wasser gelöst und mit Natriumcarbonat neutralisiert, wurden in dem gleichen gasdichten Gefäß, das bereits bei der Elektrolyse von Kaliumacetat in Gegenwart von Jod verwendet worden war, und unter den gleichen Bedingungen wie bei früheren Versuchen, mit einer Stromstärke von 3 Ampere elektrolysiert.

Die entweichenden Gase führt man zuerst durch ein kugelförmiges Glasgefäß, um sie hier durch Phosphorsäureanhydrid vollständig von Feuchtigkeit zu befreien. Das Phosphorsäureanhydrid wurde durch eingegebene Glaswolle im ganzen Gefäß verteilt gehalten und konnte so den durchstreichenden Gasen eine große Oberfläche bieten. Hiernach leitete man diese durch ein in einer Eis-Kochsalz-Mischung befindliches U-Rohr mit unten angesetztem Reagensglas, damit in diesem eventuell sich kondensierende Bestandteile des Gases sich ansammeln konnten.

Die Elektrolyse dauerte 61.6 Ampèrestunden. Nach dieser Zeit hatten sich im U-Rohr 4.5 g eines gelben Öles angesammelt, das sich nach eintägigem Stehen über Chlorcalcium vollständig entfärbte. Da es sich leicht verflüchtigte, destillierte man im Freien (unter 0°) und stellte die Reagensgläser, die zur Aufnahme der verschiedenen Fraktionen bestimmt waren, in eine Kältemischung. Bis 41° gingen nur 0.17 g über; bei 41–43° dagegen 3.23 g; über 43° 0.13 g. Das Öl war seinem ganzen Verhalten nach Methylenchlorid. Der Siedepunkt der mittleren Fraktion stimmte mit demjenigen des genannten Körpers (41.6°) gut überein; ebenso die Wasserlöslichkeit.

Eine Chlorbestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat:
0.3818 g Sbst.: 1.2876 g AgCl.

CH_2Cl_2 . Ber. Cl 83.47. Gef. Cl 83.40.

Durch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes wurde eben falls erwiesen, daß die vorliegende Substanz Methylenchlorid war.

$D^4 = 1.3785$. Thorpe fand $D^4 = 1.3778$.

2. Monobrom-essigsäure.

Für die Brom-essigsäure gilt das Gleiche, wie für die Monochloressigsäure. Es konnte Methylenbromid isoliert werden. Ebenfalls wurden kleinere Mengen höher siedender Substanzen beobachtet, die wahrscheinlich den Monobromessigsäure-monobrommethyl-ester enthielten, deren Menge aber zur Reindarstellung nicht ausreichte.

Die Gasanalyse ergab auch hier Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff; ebenso konnte gleich von Anfang an eine Bromabscheidung konstatiert werden.

70 g reine Bromessigsäure von Kahlbaum wurden in 70 ccm Wasser gelöst und mit der entsprechenden Menge Natriumcarbonat neutralisiert. Ein Tondiaphragma trennte Anoden- und Kathodenraum und diente zur Aufnahme der Bleikathode. Die Anode bestand aus glattem Platinblech.

Die Elektrolyse, die theoretisch 13.5 Amperestunden erforderte, dauerte bei einer durchschnittlichen Stromstärke von 2.5 Ampere 6 $\frac{1}{2}$ Stunden. Es wurde ziemlich viel braunes Öl ausgeschieden, das man im Scheidetrichter vom Wasser trennte, zwei Tage lang über Chlorcalcium trocknete und hierauf destillierte. Die Hauptmenge ging bei 92—98° über, eine weitere Fraktion bei 110—120° und eine letzte bei 170—220°. Die beiden höheren Destillate traten aber in so geringen Mengen auf, daß ihre Weiterverarbeitung nicht möglich war. Man schüttelte nun das bei 92—98° übergehende Destillat, das noch merkliche Mengen Brom enthielt, zur Entfernung desselben mit 2 Tropfen reinem Quecksilber, wobei Entfärbung eintrat. Bei einer nochmaligen Destillation ergaben sich 1.75 g eines Öls vom Sdp. 95.5—97.5°. Das Vorhandensein von Methylenbromid, dessen Siedepunkt bei 96.5—97.5° liegt, war also augenscheinlich und wurde durch die nachfolgende Brombestimmung nach Carius bestätigt.

0.2774 g Sbst.: 0.6002 g AgBr.

CH_2Br_2 . Ber. Br 91.94. Gef. Br 92.08.

Auch hier ist die Brom-Abscheidung ein primärer Vorgang, der im Anfang etwa 40 % der Strommenge entspricht¹⁾.

¹⁾ Hierüber, sowie betreffs der Gasanalysen sei auf die Dissertation verwiesen.

3. Jod-essigsäure.

Als einzige Produkte außer den Gasen konnten hier Methylenjodid und Jod gefaßt werden. Die Darstellung der Jodessigsäure geschah nach dem Verfahren von Abderhalden und Guggenheim¹⁾.

Die Elektrolyse der Jodessigsäure wurde in einem Becherglas vorgenommen, das man zur Kühlung in Eis stellte. Die Kathode bestand aus Bleiblech, die Kathodenflüssigkeit, die sich in einem Tondiaphragma befand, aus verdünnter Natriumcarbonatlösung. Als Anode diente glattes Platinblech.

19.3 g Jodessigsäure vom Schmp. 81° wurden in 25 cem Wasser gelöst und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Die Elektrolyse geschah während 4½ Stunden mit einer Stromstärke von 1 Ampere. Theoretisch waren 2.78 Amperestunden erforderlich. Während der Elektrolyse schied sich sehr viel Jod aus, das man nach Beendigung derselben durch Sulfitlauge wieder in Lösung brachte. Am Boden des Becherglases hatte sich ein schweres, dunkelbraunes Öl angesammelt. Man trennte dieses in einem Scheidetrichter möglichst gut von Wasser und löste es hierauf in Äther. Die ätherische Lösung haben wir mehrmals mit Wasser gewaschen und sodann zweimal mit einer verdünnten Sodalösung geschüttelt, um noch vorhandene Jodessigsäure zu entfernen. Man trocknete nun den Ätherauszug über geglühtem Natriumsulfat und verdampfte hierauf den Äther im Vakuum. Es blieben 2.35 g eines dunkelbraunen Öls zurück. Eine Vakuumdestillation ergab bei 85 mm Druck bei 109—111° einen Vorlauf von wenigen Tropfen, worauf dann alles bei 111—112° überging.

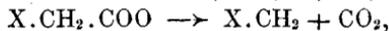
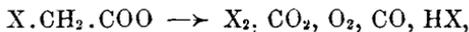
Beim Einstellen in Eis erstarrte diese letztere Fraktion vollständig. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 4° gefunden. Dies stimmt vollständig mit den Angaben über den Schmelzpunkt des Methylenjodids überein, und es ergab auch ein Gemisch der vorliegenden Substanz mit reinem Methylenjodid den gleichen Schmelzpunkt.

Die Analyse bestätigte diese Identität.

0.2789 g Sbst.: 0.4879 g AgJ.

CH₂J₂. Ber. J 94.76. Gef. J 94.62.

Die Jodessigsäure sowie die Bromessigsäure reagieren also hauptsächlich nach folgendem Schema:



wobei X das Halogen bedeutet.

4. Dichlor-essigsäure.

Troeger und Ewers haben zuerst die Dichlor-essigsäure elektrolysiert und dabei hauptsächlich gasförmige Produkte und ein

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2853 [1908].

Öl gefunden, dessen Natur sie aber wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nicht aufklären konnten¹⁾).

Es gelang, durch sorgfältige Kühlung während der Elektrolyse und durch Anwendung der Vakuumdestillation über das ölige Produkt Klarheit zu gewinnen. Es ist der Dichloressigsäure-dichlormethylester: $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CHCl}_2$.

20 g Dichloressigsäure wurden in 32 ccm Wasser gelöst und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Die theoretisch erforderliche Strommenge betrug 4.16 Amperestunden. Man elektrolysierte während 5.5 Amperestunden; zur Kühlung befand sich das Elektrolyiergefäß in Eiswasser. Die Anode bestand wiederum aus Platinblech; auch wurde, wie bei den früheren Bestimmungen, ein Tondiaphragma angewendet. Am Boden des Gefäßes hatte sich während der Elektrolyse eine ziemlich bedeutende Menge Öl angesammelt, die ungetrocknet 7.2 g wog. Man trocknete 2 Tage lang über Chlorcalcium und destillierte hierauf, um eine Zersetzung des Öls womöglich zu vermeiden, im Vakuum. Dabei ging bei einem Druck von 33 mm die Hauptmenge bei 93—95° über. Da die Trichloressigsäure einen Trichlormethylester liefert, und, wie durch vorliegende Untersuchungen gezeigt wurde, auch die Monochloressigsäure ein entsprechendes Derivat gibt, war es naheliegend, in dem Produkt der Dichloressigsäure-Elektrolyse den Dichloressigsäure-dichlormethylester zu vermuten.

Eine Chlorbestimmung bestätigte die Richtigkeit dieser Annahme.

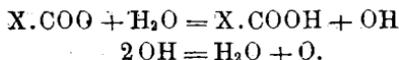
0.1603 g Subst.: 0.4326 g AgCl.

$\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$. Ber. Cl 66.95. Gef. Cl 66.72.

$D_4 = 1.588$.

III. Aromatische Säuren.

Im Gegensatz zu den aliphatischen Säuren findet die typische Reaktion der Fettsäure-Elektrolyse bei den aromatischen Carbonsäuren nicht statt, sondern es wird aus dem Anion die Säure regeneriert:



Es war zu untersuchen, ob dies auf den stärker sauren Charakter des an Phenyl gebundenen Carboxyls oder auf einen speziell chemischen Einfluß des Phenylrestes zurückzuführen sei.

Zu diesem Zwecke wurde *p*-Dimethylamido-benzoesäure in Form des Kaliumsalzes elektrolysiert. Käme es nur auf den sauren Charakter an, so müßte diese Säure infolge des basischen Substituenten sich ähnlich der Essigsäure verhalten und durch Kohlensäure-Abspaltung Tetramethylbenzidin geben. Der Versuch ergab hier aber an der Anode quantitative Rückbildung der Säure. Es scheint also,

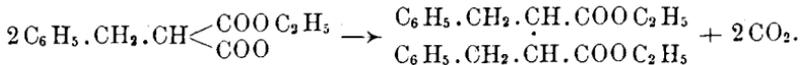
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 58, 125 [1908].

daß die Bildung eines Diphenylderivates auf diesem Wege nicht möglich ist.

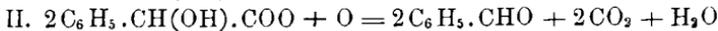
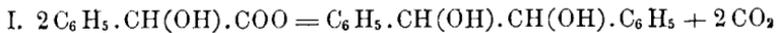
Weiterhin war zu untersuchen, wie phenylsubstituierte Fettsäuren reagieren.

Bezüglich der Phenyl-essigsäure konnte ich die Angaben von Slawik¹⁾ bestätigen. Es entstand keinerlei Dibenzyl.

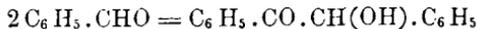
Eine hierher gehörende Kernsynthese wurde bisher nur von Miller bei der Benzyl-malonsäure, die in Gegenwart von Kaliumacetat zum Dibenzylbernsteinsäureester führt, beobachtet²⁾:



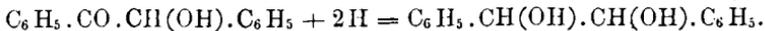
Aus Mandelsäure bildet sich nach Walker³⁾ Hydrobenzoin, was sich nach zwei Formeln erklären läßt:



(anodische Oxydation des Mandelsäureions.)



(Benzoin-Kondensation.)



Diese Reduktion wird leicht verständlich, wenn man in Betracht zieht, daß Walker ohne Diaphragma arbeitete, die Anodenprodukte also leicht zur Kathode gelangen konnten.

Daß aus Mandelsäure, wie übrigens auch aus Phenyl- β -milchsäure und Phenylglycerinsäure, anodisch Benzaldehyd entsteht, ist bereits von v. Miller und Hofer⁴⁾ nachgewiesen worden. Auch ist bekannt, daß sich aus Benzaldehyd leicht Benzoin bildet.

Um hier Klarheit zu schaffen, haben wir ein Derivat der Mandelsäure elektrolysiert, bei welchem die Aldehydbildung möglichst ausgeschlossen war, die Acetyl-mandelsäure. Wäre das Benzoin bei der Entladung der Mandelsäureionen entstanden, indem sich primär Hydrobenzoin bildet, so müßte bei der Elektrolyse der Acetylmandelsäure Diacetylhydrobenzoin entstehen. Nun konnte aber bei der Elektrolyse des acetylmandelsauren Kaliums nur reine Acetylmandelsäure zurückgewonnen werden, so daß die Entstehung des Benzoins aus der Mandelsäure selbst äußerst unwahrscheinlich erscheint, und dieser Fall aus der Reihe der Kernsynthesen auf elektrochemischem Wege jedenfalls zu streichen ist.

¹⁾ Diese Berichte **7**, 1051 [1874].

²⁾ Ztschr. für Elektrochemie **4**, 57 [1897].

³⁾ Journ. chem. Soc. **69**, 1279 [1896].

⁴⁾ Diese Berichte **27**, 461 [1894].

Um zu versuchen, ob bei anderen phenylsubstituierten Säuren die typische Essigsäurereaktion eintritt, wurden Phenyl-glykokoll und Phenoxy-essigsäure elektrolysiert. In beiden Fällen trat nur Rückbildung der Säure ein.

Elektrolyse der Acetyl-mandelsäure.

Die Darstellung der Acetylmandelsäure geschah auf folgendem Wege¹⁾: In einem Fraktionierkolben wurden 50 g reine Mandelsäure von Kahlbaum und 250 g Essigsäureanhydrid in einem Ölbad erhitzt. Bei 125—132° destillierten ca. 200 g Flüssigkeit, größtenteils Essigsäureanhydrid und Essigsäure, über. Im Kolben blieb ein gelbes Öl zurück, das man auf Eis ausgoß und über Nacht stehen ließ. Das Wasser wurde hierauf so oft gewechselt, bis das Essigsäureanhydrid ganz entfernt war. Darauf brachte man das Öl durch Zusatz einiger Eisstücke und kurzes Umrühren zum Erstarren. Das feste Produkt wurde zweimal aus Wasser und einmal aus Benzol umkristallisiert und sodann über Chlorcalcium leicht getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 52—53° und änderte sich auch nach weiterem Umkristallisieren nicht mehr.

Nach längerem Aufbewahren der Substanz über Phosphorsäureanhydrid zeigte sich, daß der Schmelzpunkt auf 76° gestiegen war. Dies rührte davon her, daß die bei 52° schmelzende Substanz Kristallwasser enthielt, welches erst über Phosphorsäureanhydrid im Vakuum abgegeben wurde.

Eine Krystallwasserbestimmung ergab folgendes Resultat:

3.6784 g Sbst. verloren 0.1626 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₄ + 1/2 H₂O. Ber. H₂O 4.47. Gef. H₂O 4.42.

Die wasserfreien Krystalle vom Schmp. 76° gaben folgende Analysenzahlen:

0.2216 g Sbst.: 0.5011 g CO₂, 0.1074 g H₂O. — 0.3476 g Sbst.: 0.7846 g CO₂, 0.1598 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₄. Ber. C 61.82, H 5.15.

Gef. » 61.67, 61.56, » 5.38, 5.11.

Die Titration stimmte ebenfalls auf die Formel der Acetylmandelsäure.

Zur Elektrolyse wurde eine mit Natriumcarbonat neutralisierte Lösung von 10.3 g Acetylmandelsäure vom Schmp. 52° in 20 cm Wasser verwendet. Als Kathodenflüssigkeit, die durch ein Thondia-phragma von der Anode getrennt war, diente verdünnte Natriumcar-

¹⁾ Inzwischen ist diese Verbindung von Anschütz und Böcker (Ann. d. Chem. 368, 57 [1909]) auf anderem Wege erhalten worden.

bonatlösung. Die Anode bestand aus Platinblech, die Kathode aus Eisendraht. Die auf ca. 5° abgekühlte Anodenflüssigkeit leitete anfänglich ziemlich schlecht, so daß sie sich beim Stromdurchgang stark erwärmte und nur durch intensive Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung auf ca. 30° gehalten werden konnte. Die Stromstärke betrug 1.4 Amp. Nach zweistündiger Elektrolyse hatte sich die Anodenflüssigkeit dunkelbraun gefärbt und ließ einen intensiven Benzaldehydgeruch wahrnehmen. Man setzte etwas Schwefelsäure zu und ließ über Nacht in der Kälte stehen. Es schied sich dabei fast die ganze angewendete Menge in weißen Krystallen aus. Kurze Zeit über Chlorcalcium getrocknet, zeigten diese den Schmp. 52°. Eine Veränderung war also durch die Elektrolyse nicht eingetreten.

Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie des Eidgen. Polytechnikums Zürich.

563. M. H. Palomaa: Studien über ätherartige Verbindungen. I. Äther-alkohole (alkoxylierte Alkohole) vom Typus R.O.CH₂.CH₂.OH.

(Eingegangen am 7. Oktober 1909.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich gezeigt, daß der gegenseitige Abstand des Äthersauerstoffs und eines Atoms bzw. einer Atomgruppe die Reaktionsfähigkeit der letztgenannten in hohem Grade beeinflusst. Bei Untersuchung einer Anzahl alkoxylierter Alkohole, Säuren und Ester wurde weiter gefunden, daß diese Verbindungen eine weitgehende Anwendung als synthetische Ausgangsmaterialien besitzen²⁾. Bei Fortsetzung der Untersuchung ätherartiger Verbindung werden zunächst die drei erwähnten Verbindungsgruppen berücksichtigt.

Über einige Ätheralkohole vom Typus R.O.CH₂.CH₂.OH habe ich in dieser Zeitschrift kurz berichtet³⁾. Ergänzungsweise teile ich Folgendes mit:

Äthylenglykol-monomethyläther (Methoxy-2-äthanol-1),
CH₃.O.CH₂.CH₂.OH.

Die Darstellung dieser Ätheralkohols bot anfangs, bei größeren Mengen, einige Schwierigkeiten. Zum Schlusse führte das folgende, zwar etwas langwierige, aber sichere Verfahren zum Ziel.

¹⁾ Dissert. Helsingfors 1908. ²⁾ l. c., vergl. Mitteilung II usw.

³⁾ Diese Berichte **35**, 3299 [1902].