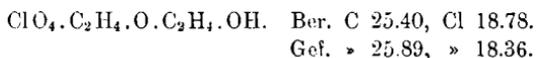


Zur Darstellung des Glykol-monoperchlorats aus Äthylenoxyd und Überchlorsäure mußte wegen der Flüchtigkeit des Äthylenoxyds jede Erwärmung vermieden werden, weshalb wir die Überchlorsäure (3 g) vorher in 50 ccm reinem Äther lösten und diese Lösung zu der des Äthylenoxyds (2.5 g) in 50 ccm Äther bei 0° fügten. Weiterhin verfahren wir in der früher angegebenen Weise und erhielten 1.3554 g eines farblosen Öls neben 1.23 g unverbrauchter bzw. durch das Waschwasser wieder abgespaltener Überchlorsäure.

Die Analyse des Öls wurde ebenso ausgeführt, wie weiter oben geschildert worden ist.



Dieses Perchlorat ist also ein halbseitiger Ester aus der Gruppe der Polyäthylenglykole, wie ja auch Essigsäure¹⁾ mit überschüssigem Äthylenoxyd unter anderem Essigester der Polyäthylenglykole liefert.

Erhitzt man das Öl in einer Capillare in der Bunsenflamme, so erfolgt äußerst heftige Explosion. In Papier aufgesaugt brennt das Öl beim Entzünden ähnlich schnell ab wie Schießbaumwolle. Bei längerem Aufbewahren im offenen Schälchen zieht auch dieses Perchlorat Wasser an, färbt sich dunkel und wird langsam verseift, doch ist die Beständigkeit gegen Wasser größer als die des Chlorperchlorathydrins.

640. S. M. Losanitsch: Über die Elektrosynthesen. IV²⁾.

[Aus dem I. Chem. Institut der Universität Belgrad.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

Versuche mit Isopentan. — Kahlbaumsches Isopentan (Sdp. 30—31°) wurde in einem Elektrisator der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt; dabei kondensiert sich dieser Körper unter Gasausscheidung (3—4 Gasblasen pro Minute) zu höheren Produkten. Das abgeschiedene Gas besteht aus Wasserstoff und Methan und enthält ca. 5 Vol.-Proz. ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Das kondensierte Produkt bleibt nach dem Abdestillieren des unveränderten

¹⁾ Beilstein 1, 305.

²⁾ Auszug aus einer Mitteilung der Serbischen Akademie der Wissenschaften. — Fortsetzung der III. Mitteilung, diese Berichte 41, 2683 [1908].

Isopentans als ölige, angenehm riechende Flüssigkeit zurück, welche im Äther leicht und im Alkohol weniger löslich ist. Dieses Rohprodukt wurde durch Destillation im Wasserdampfstrom in einen flüchtigen und einen nichtflüchtigen Teil getrennt. Der nichtflüchtige Teil ist eine dicke, gelbliche, klare Masse und der flüchtige Teil eine farblose, leicht bewegliche, wohlriechende Flüssigkeit, von welcher folgende Fraktionen gewonnen und analysiert wurden:

Sdp.	bei 16 mm				
	100—110°	130—140°	200—220°	160—180°	nicht flüchtig
C	82.33	84.28	81.32	82.71	82.77
H	15.39	14.57	13.46	13.16	12.22
O (Diff.)	2.28	1.15	5.22	4.13	5.01
Verhältnis C:H					
C	84.36	85.26	85.80	86.28	87.24
H	15.64	14.74	14.20	13.72	12.76
Entsprechende Formel					
	C_8H_{13}	C_nH_{2n}	$C_{20}H_{38}$	$(C_8H_{14})_n$	
C	84.2	85.7	86.3	87.3	
H	15.8	14.3	13.7	12.7	

Die erste Fraktion hat auf Grund der Dampfdichtebestimmung das Molekulargewicht 118.6; die Formel C_8H_{13} verlangt 114.

Diese Analysen zeigen, daß die Elektrokondensationsprodukte des Isopentans die gleiche Eigenschaft haben wie die anderen Elektrokondensationsprodukte, nämlich Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen. Außerdem zeigen diese Analysen, daß die Produkte in sehr verschiedenem Grade kondensiert sind, denn das Isopentan ist in höhere gesättigte und ungesättigte Verbindungen übergegangen, wobei die ungesättigten Verbindungen vorwiegend sind.

Versuche mit norm. Hexan. — Kahlbaumsches norm. Hexan (Sdp. 69°), welches aus Propyljodid gewonnen ist, kondensiert sich unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung zu höheren Produkten unter Gasentwicklung (eine Blase pro Minute). Dieses Gas enthält Wasserstoff 40 Vol.-Proz., gesättigte Kohlenwasserstoffe (Methan) 58 Vol.-Proz. und ungesättigte Kohlenwasserstoffe 2 Vol.-Proz. Das kondensierte Produkt wurde durch eine Destillation im Wasserdampfstrom in einen flüchtigen und in einen nichtflüchtigen Teil getrennt. Der nichtflüchtige Teil ist eine gelbliche, dicke, klare Masse, und der flüchtige eine farblose, bewegliche, wohlriechende Flüssigkeit, welche durch die Destillation in folgende Fraktionen getrennt wurde:

Sdp.	bei 16 mm					
	100—110°	120—140°	160—180°	180—200°	140—160°	nicht flüchtig
C . . .	81.57	83.34	83.80	84.44	81.85	83.29
H . . .	15.69	15.34	15.09	14.97	13.33	13.46
O (Diff.)	2.74	1.32	1.11	0.59	4.32	3.25

Verhältnis C : H

C . . .	83.97	84.45	84.74	84.94	85.55	86.1
H . . .	16.03	15.55	15.26	15.06	14.45	13.9

Entsprechende Formel

	C_7H_{16}	$C_{10}H_{22}$	$C_{12}H_{26}$	$C_{14}H_{30}$	C_nH_{2n}	$C_{20}H_{42}$
C . . .	84.0	84.5	84.7	84.85	85.7	86.3
H . . .	16.0	15.5	15.3	15.15	14.3	13.7

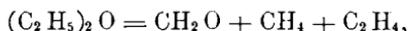
Nach der Dampfdichte hat die erste Fraktion ein Molekulargewicht von 95; die Formel C_7H_{16} verlangt 100.

Die Elektrokondensationsprodukte des norm. Hexaus nehmen also ebenfalls Sauerstoff aus der Luft auf; sie enthalten vorwiegend gesättigte Produkte. Isopentan hatte dagegen mehr ungesättigte Produkte geliefert. Außerdem unterliegt das norm. Hexan bedeutend langsamer der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung als das Isopentan.

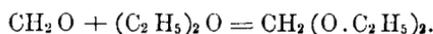
Versuche mit Äthyläther. — Wenn Methyl- oder Äthylalkohol der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt wird, so bilden sich unter Gasausscheidung aldehydartige Produkte, die Reaktion ist aber sehr langsam. Äthyläther dagegen unterliegt dieser Reaktion sehr schnell, unter starker Gasentwicklung (6—8 Gasblasen in der Minute). Dieses Gas enthält 80 Vol.-Proz. Methan und 20 Vol.-Proz. Wasserstoff, neben einer kleinen Menge von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd. Das kondensierte Produkt ist eine gelbliche, bewegliche Flüssigkeit, welche einen Formaldehyd-Geruch hat und eine starke Aldehyd-Reaktion zeigt. Nachdem ich dieses Produkt mit saurer Kaliumsulfidlösung ausgeschüttelt hatte, um den Formaldehyd als Doppelverbindung abzuschneiden, habe ich es fraktioniert und die einzelnen Destillate analysiert:

Sdp.	140—160° bei 16 mm		
	102—105°	Destillat	Rückstand
C	57.56	66.39	68.4
H	11.30	11.18	9.8
O (Diff.)	31.14	22.43	21.8
Entsprechende Formel			
	$C_5H_{12}O_2$	C_4H_8O	$C_8H_{14}O_2$
C	57.69	66.67	67.60
H	11.54	11.11	9.86
O	30.70	22.22	22.54

Danach ist die Zersetzung des Äthers bei seiner Elektrokondensation wie folgt verlaufen:



wobei das leicht kondensierbare Äthylen zum größten Teil weiter kondensiert wird. Außerdem vereinigen Formaldehyd und Äther sich zu Äthylal:



Die Kondensationsprodukte des Äthyläthers sind C_4H_8O und $C_8H_{14}O_2$, welche durch Wasserstoff-Abspaltung entstanden sind.

Versuche mit Acetaldehyd. — Acetaldehyd kondensiert sich bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung unter starker Gasausscheidung (bis 20 Blasen pro Minute), wobei sich ca. 80% des verwendeten Aldehyds zersetzen und nur 20% sich kondensieren. Dieses Gas enthält gleiche Raumteile von Kohlenmonoxyd und Methan, neben einer geringen Menge von Wasserstoff und Äthylen. Die Hauptzersetzung des Acetaldehyds ist also:



Außerdem bildet sich eine beträchtliche Menge von Formaldehyd, der sich weiter polymerisiert.

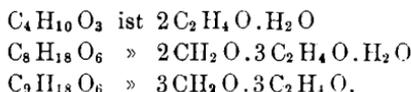
Der elektrokondensierte Teil des Acetaldehyds ist eine grünlichgelbe, bewegliche Flüssigkeit, welche einen aldehydartigen Geruch hat und auch Aldehyd-Reaktion zeigt. Sie löst sich in Alkohol und Äther leicht, aber in Wasser nur teilweise. Das rohe Produkt siedet von 70—190°; das Destillat hat grünlichgelbe Farbe und stechenden Geruch. Das frische Destillat reagiert nicht auf Lackmuspapier, beim Stehen aber wird die Reaktion stark sauer, was jedenfalls einer Oxydation des Aldehyds zuzuschreiben ist. Bei einer Destillation habe ich folgende Produkte bekommen:

Sdp.	70—90°	100—120°	130—150°
C	45.31	45.51	49.02
H	9.75	8.62	8.12
O (Diff.)	44.94	45.87	42.86

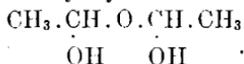
Entsprechende Formel

	$C_4H_{10}O_3$	$C_8H_{18}O_6$	$C_9H_{18}O_6$
C	45.28	45.71	48.65
H	9.44	8.58	8.11
O	45.28	45.71	43.24

Ihrer Zusammensetzung nach sind alle diese aldehydartigen Verbindungen Polymere von Acet- und Formaldehyd:



Das Biacetaldehyd-hydrat, $2C_2H_4O.H_2O$, ist jedenfalls das erste Anhydrid des Acetaldehydhydrats:



Versuche mit Säuren. — Ameisensäure zersetzt sich in einem Elektrisator in Wasser und Kohlenoxyd; Essigsäure gibt neben diesen beiden Produkten noch eine teerige Masse, welche durch die Kondensation des Methyls entstanden ist.

Versuche mit Äthylacetat. — Wenn Äthylacetat der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt wird, entweichen aus dem Elektrisator Gasblasen, welche Wasserstoff, Methan und Kohlenoxyd enthalten; der kondensierte Teil stellt eine gelbliche, aldehydartig riechende Flüssigkeit dar. Beim Destillieren dieses Produktes sammelt sich fester Paraformaldehyd in dem Destillationsrohr an und daneben bekommt man folgende Produkte:

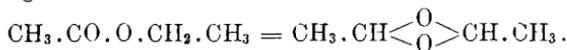
Sdp.	100°	110—130°	90—110° bei 16 mm
C	54.19	50.32	53.59
H	9.04	8.76	9.09
O (Diff.)	36.77	40.92	37.32

Entsprechende Formel

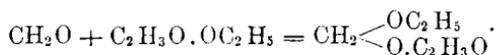
	$C_4H_{10}O_2$	$C_5H_{10}O_3$	$(C_4H_8O_2)_n$
C	54.55	50.85	54.55
H	9.09	8.47	9.09
O	36.36	40.68	36.36.

Nach der Dampfdichte hat die erste Fraktion ein Molekulargewicht von 86, die Formel $C_4H_8O_2$ verlangt 88.

Die erste Verbindung $C_4H_8O_2$ ist ihrer Zusammensetzung, der Molekulargröße und der Aldehydreaktion nach ein verdoppelter Acetaldehyd; sie ist durch eine Umlagerung des Äthylacetats vielleicht in folgender Weise entstanden:



Die zweite Verbindung $C_5H_{10}O_3$ ist nach der Zusammensetzung und dem Siedepunkt durch Vereinigung von Formaldehyd mit Äthylacetat etwa in folgender Weise gebildet worden:



Die dritte Verbindung $(C_4H_8O_2)_n$ oder $(C_2H_{10}O)_n$ ist nach Zusammensetzung und Aldehyd-Reaktionen ein höheres Polymeres des Acetaldehyds.

Versuche mit Chloroform. — Das Chloroform zersetzt sich unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung ziemlich

schnell, indem es sich unter Salzsäure-Ausscheidung in eine dicke, ölige Flüssigkeit verwandelt. Bei der Destillation dieses Produktes im Wasserstoffstrom geht zuerst ein Öl und nachher eine weiße, krystallinische Masse über. Das Öl hat folgende Zusammensetzung:

$C_6H_2Cl_{12}$. Ber. C 14.4, H 0.4, Cl 85.2.
Gef. » 13.8, » 0.5, » 85.7 (Diff.).

Die weiße, krystallinische Masse krystallisiert aus Alkohol-Äther in klaren Prismen, riecht campherartig, schmilzt bei 185° (unkorr.) und sublimiert gleichzeitig. Diese Verbindung ist also Hexachloräthan, C_2Cl_6 (Schmp. 187°).

Dieselben Produkte habe ich auch aus Kohlenstofftetrachlorid (CCl_4) bekommen, wenn ich es in einer Wasserstoff-Atmosphäre der stillen elektrischen Entladung aussetzte. Auch in diesem Falle hatte sich Salzsäure ausgeschieden.

Versuche mit Äthylen. — Elektrokondensiertes Äthylen¹⁾ habe ich durch Destillation im Wasserdampfstrom in einen flüchtigen und einen nichtflüchtigen Teil getrennt. Der flüchtige Teil ist eine farblose, ölige Flüssigkeit und der nichtflüchtige Teil eine rote, dicke, klare Masse. Diese beiden Teile haben folgende Zusammensetzung:

	Flüchtiger Teil		Nichtflüchtiger Teil	
C	80.50	82.45	80.10	79.78
H	12.61	12.96	11.33	11.27
O (Diff.)	6.89	4.59	8.57	8.95
	Verhältnis C: H			
C	86.46	86.42	87.6	87.62
H	13.54	13.58	12.4	12.38
	Entsprechende Formel			
	$C_{16}H_{30}$		$C_{26}H_{44}$	
C	86.5		87.64	
H	13.5		12.36	

Diese beiden Produkte, welche längere Zeit an der Luft gestanden sind, enthalten, wie die Analysen zeigen, den Sauerstoff in atomarem Verhältnisse.

Flüchtiger Teil: $C_{16}H_{30}O$. Ber. C 80.67, H 12.61, O 6.72.
Gef. » 80.50, » 12.61, » 6.89.

Nichtflüchtiger Teil: $C_{26}H_{44}O_2$. Ber. » 80.41, » 11.34, » 8.25.
Gef. » 80.10, » 11.33, » 8.57.

Versuche mit Benzol. — Den flüchtigen Teil des elektrokondensierten Benzols²⁾ habe ich durch eine Destillation im Wasserdampfstrom in einen flüchtigen und einen nichtflüchtigen Teil getrennt, von

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4664 [1907]. ²⁾ Diese Berichte **41**, 2683 [1908].

welchen der erste Teil eine ölige Flüssigkeit und der zweite eine rote, dicke Masse ist. Diese Produkte haben folgende Zusammensetzung:

	Flüchtig	Nichtflüchtig
C	92.08	90.21
H	7.72	9.97
O (Diff.) . . .	0.20	1.82
	Verhältnis C:H	
C	92.27	91.88
H	7.73	8.12
	Entsprechende Formel	
	(C ₆ H ₆) _n	C ₂₄ H ₂₆
C	92.31	91.72
H	7.69	8.28

Nach der Gefrierpunkterniedrigung hat der nichtflüchtige Teil ein Molekulargewicht von 319; die Formel C₂₄H₂₆ verlangt 314.

Drei Proben des nichtflüchtigen Teiles von elektrokondensiertem Benzol, von welchen zwei früher dargestellt waren, haben folgende Zusammensetzung:

C	91.88	91.94	91.88	C ₂₄ H ₂₆ verl.	91.72
H	8.12	8.06	8.12		8.28

Diese Körper sind also isomer.

Versuche mit Benzol und Wasserstoff. — Das elektrokondensierte Produkt aus Benzol und Wasserstoff¹⁾ habe ich durch Destillation im Wasserdampfstrom in einen flüchtigen und einen nichtflüchtigen Teil getrennt. Der flüchtige Teil ist eine farblose, ölige Flüssigkeit und der nichtflüchtige eine rote, dicke, klare Masse. Der flüchtige Teil siedet bei 241—243°. Diese beiden Teile haben folgende Zusammensetzung:

	Flüchtig		Nichtflüchtig
C	89.40	89.77	88.60
H	8.85	8.81	9.26
O (Diff.) . . .	1.75	1.42	2.19
	Verhältnis C:H		
C	91.04	91.06	90.59
H	8.96	8.94	9.41
	Entsprechende Formel		
	C ₁₂ H ₁₄	C ₂₈ H ₃₄	
C	91.14		90.8
H	8.86		9.2

Nach der Gefrierpunkterniedrigung hat der nichtflüchtige Teil ein Molekulargewicht von 168 resp. 159; die Formel C₂₈H₃₄ verlangt dagegen 370.

¹⁾ Diese Berichte 41, 2684 [1908].