

Methylester dieser Dimethoxy-mononitro-benzoesäure: Die Säure liefert mit Diazo-methan quantitativ ihren Methylester. Gelbe Nadeln, Schmp. 146°.

2.809 mg Sbst.: 5.105 mg CO₂, 1.189 mg H₂O. — 3.392 mg Sbst.: 0.174 ccm N (20.5°, 757.8 mm).

C₁₀H₁₁O₄N. Ber. C 49.79, H 4.56, N 5.70. Gef. C 49.54, H 4.73, N 5.80.

Aus diesem Ester wurde die Dimethoxy-mononitro-benzoesäure durch Kochen mit verd. alkohol. Kali sehr leicht zurückgewonnen.

Kalischmelze der Rissäure: Als wir diese Reaktion mit kleinen Mengen der Rissäure (1 g) ausführten, konnten wir kein faßbares Produkt gewinnen. Erst als wir 5 g Rissäure mit 20 g KOH innig mischten und 3 Stdn. bei 270–300° verschmolzen, ließ sich aus dem Benzol-Auszug vom angesäuerten Reaktionsprodukt eine kleine Menge Blättchen erhalten, die aus Benzol umkrystallisiert wurden und dann bei 168° schmolzen. Ausbeute 0.01 g. Mit Hydrochinon (Schmp. 169°) gemischt, schmolz die Substanz bei 168–169°; sie reduzierte Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung sehr stark.

3.186 mg Sbst.: 7.601 mg CO₂, 1.684 mg H₂O.

C₈H₈O₂. Ber. C 65.45, H 5.45. Gef. C 65.11, H 5.78.

Derrssäure.

Darstellung: Wenn man 1 g Derrssäure mit 7.5 g KMnO₄ wie oben erwähnt oxydiert, so entsteht fast einheitliche Rissäure; nimmt man aber kleinere Mengen KMnO₄ (1 g Derrssäure : 5 g KMnO₄), dann gewinnt man neben Rissäure auch etwas Derrssäure. Da die Derrssäure sich viel leichter in Methanol löst, kann man sie von der Rissäure durch dieses Lösungsmittel abtrennen. Ausbeute 0.1 g. Die Derrssäure schmilzt, ohne wie die Rissäure aufzuschäumen, bei 171°. Wie schon La Forge beobachtet hat, geht sie durch Oxydation mit KMnO₄ in die Rissäure über.

2.717, 2.946 mg Sbst.: 5.321, 5.683 mg CO₂, 1.327, 1.449 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₇. Ber. C 53.33, H 5.18. Gef. C 53.39, 53.60, H 5.46, 5.50.

37. I. A. Atanasiu: Elektrochemische Oxydation von Paraffin (II. Mitteil.).

(Eingegangen am 11. Dezember 1930.)

Die chemische Oxydation von Paraffin zwecks Erzeugung von Fettsäuren war bis vor einigen Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen; trotzdem hat, soviel wir wissen, niemand die Einwirkung naszierenden elektrolytischen Sauerstoffs auf Paraffin zu obengenannten Zwecken verwendet, obwohl dies vom theoretischen Standpunkt recht interessant erscheint.

Tatsächlich ist der Verlauf einer elektrolytischen Oxydation theoretisch ein noch ungelöstes Problem, weil die Richtlinien für die Oxydation in eine Reihe von allgemeinen Gesetzen nicht einbezogen sind und jeder Fall besondere Arbeits-Bedingungen erfordert. Der Verlauf einer elektrolytischen Oxydation ist also im voraus ganz unbestimmbar; deshalb müssen alle Arbeits-Bedingungen genau festgestellt werden.

In einer bereits erschienenen Bemerkung¹⁾ habe ich einige Voruntersuchungen über die elektrochemische Oxydation eines Hartparaffins vom Schmp. 53° veröffentlicht und gezeigt, daß die Endprodukte von der Oxydationsdauer und den verwendeten Katalysatoren beeinflusst werden. Inzwischen haben wir unsere Untersuchungen auf eine ganze Reihe von Paraffinen ausgedehnt und sie auch durch Versuche über den Einfluß der physiko-chemischen Faktoren, die bei diesen Oxydationen eine Rolle spielen, ergänzt.

Unter den zur Oxydation wasser-unlöslicher Substanzen verwendeten elektrochemischen Methoden ist die einzige, in diesem Fall praktisch anwendbare die der Emulsionierung des Paraffins durch Rühren in der Anoden-Flüssigkeit, was einer Oxydation im heterogenen Gemisch gleichkommt.

Von den anodischen Lösungen aber (sauer oder basisch) haben bisher nur saure Lösungen positive Ergebnisse gezeigt. Wir beschränkten uns hierbei auf die Schwefelsäure, weil sie die einzige Säure ist, welche ohne Schaden als Quelle von elektrolytischem Sauerstoff verwendet werden kann. Bei allen unseren Versuchen haben wir mit einer Schwefelsäure-Lösung von der Dichte 1.2 gearbeitet, da wir diese Konzentration als die beste in Bezug auf Leitfähigkeit, Wirkung auf die Elektroden und die Spannung bei der Elektrolyse erkannten.

Beschreibung der Versuche.

Versuchsmaterial: Die zu oxydierenden Stoffe waren verschiedene Paraffin-Sorten vom Hartparaffin bis zu einer Gruppe von Weichparaffinen (prozentuell verschiedene Gemische von Hartparaffin mit Paraffinölen). Die von uns verwendeten Paraffine hatten die Schmp. 53°, 51°, 47°, 44° und 38°; außerdem wurde auch ein Schwitzöl benutzt.

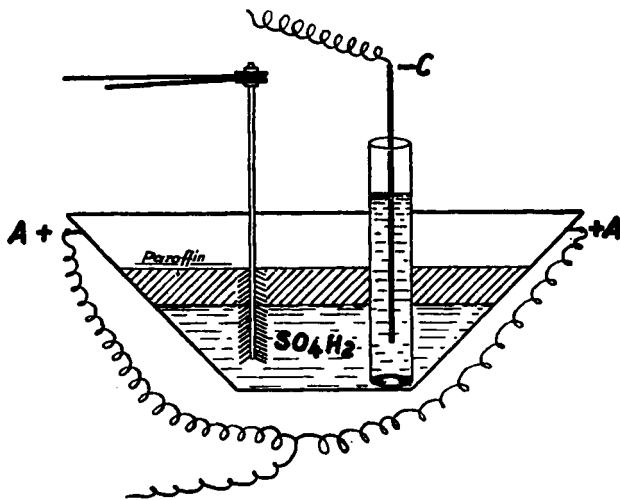
Die Proben wurden zuerst 1½ Stdn. einer strengen Raffination mit 98-proz. Schwefelsäure im Verhältnis 7:100 bei 120° unterworfen. Nach der Raffination wurden die Proben entfärbt. So erhielten wir eine Reihe von Paraffinen: weiße mit hohem Schmelzpunkt und gelbliche mit sinkendem Schmelzpunkt. Die betr. Schmelzpunkte änderten sich durch die Raffination nicht.

Die Raffination muß mit großer Sorgfalt ausgeführt werden, denn die nicht paraffin-haltigen Bestandteile und Öle verbleiben sonst im Paraffin und werden auf Kosten der Schwefelsäure leicht sulfoniert; wenn diese sulfonierten Produkte aber der Oxydation unterworfen werden, so wirken sie als sehr kräftige Emulsions-Faktoren und schließen den Elektrolyten im Paraffin ein, wobei sie eine so starke Emulsionierung hervorrufen, daß der Strom unterbrochen wird und die Oxydation gänzlich aufhört. Die Trennung der Emulsion dauert sehr lange. Um dies zu vermeiden, haben wir immer eine möglichst lange und sorgfältige Raffination des Roh-Paraffins durchgeführt.

Apparatur: Die Voruntersuchungen hatten gezeigt, daß der Wirkungsgrad der Oxydation durch Emulsionierung in erster Linie von einer möglichst innigen Vermischung beider Flüssigkeiten abhängt. (Es handelte sich hier um geschmolzenes Paraffin.) So kann der Wirkungsgrad Null sein ohne Vermischung und sehr schwach bei ungenügender Berührungsfläche. Dies zu vermeiden, ist um so schwerer, je dicker die obenliegende

¹⁾ I. Atanasiu, Bull. Chim. pure appliquée 31, Nr. 1—3, Bukarest [1928].

Paraffin-Schicht und je schwächer das Durchrühren ist. Deshalb haben wir die folgende Anordnung getroffen, welche es ermöglicht, einen großen Teil der erwähnten Mängel zu vermeiden:



Ein kegeltumpf-förmiges Bleigefäß, bei welchem die beiden Grundflächen sehr verschieden groß sind, ist gleichzeitig Anode und Elektrolysergefäß, wobei die kleinere Grundfläche die Basis und die größere den oberen Teil desselben bildet. Diese Kegeltumpf-Form bietet folgende Vorteile: Sie vermindert die sauerstoff-entwickelnde Anoden-Flüssigkeit für die gleiche Menge von Paraffin (die in einem zylindrischen Gefäß oxydiert wird). Sie vergrößert die nützliche Elektroden-Fläche und die Berührungs-Fläche zwischen Paraffin und Elektrolyt. Die obenauf schwimmende Paraffin-Schicht wird auf diese Weise sehr dünn und läßt sich dementsprechend durch Rühren mit der Schwefelsäure gut vermischen, so daß die ganze Zeit hindurch eine innige und vollständige Emulsion vorhanden ist.

Der Kathoden-Raum besteht aus einer Porzellan-Zelle, welche mit ihrer Basis-Öffnung exzentrisch steht. In der Zelle befindet sich SO_4H_2 ($d = 1.2$) ohne Katalysator, ferner ein Bleistab, der als Kathode dient. Ein in die Anoden-Flüssigkeit eintauchender und von einem kräftigen Elektromotor bewegter Rührer hat für einen möglichst innigen Kontakt zwischen beiden flüssigen Phasen zu sorgen.

Experimentelles: In der früheren Veröffentlichung haben wir gezeigt, daß, unabhängig von anderen physikalisch-chemischen Faktoren, sich die besten Fettsäure-Ausbeuten in Gegenwart von Katalysatoren, im besonderen $(\text{SO}_4)_2\text{Ce}$, erzielen lassen, wenn man das Paraffin in aufeinanderfolgenden Phasen oxydiert und die erhaltenen Oxydationsprodukte allmählich entfernt. Diese Beobachtungen haben wir bei den neuen Versuchen in dem Sinne verwertet, daß wir gleichzeitig auch den Einfluß anderer Faktoren, wie Natur und Menge des Katalysators, Temperatur, Oxydationsdauer, Stromdichte usw., untersuchten.

Um die Art der Oxydation bei verschiedenen Paraffinen vergleichsweise feststellen zu können, haben wir die gleichen Arbeits-Bedingungen bei allen sechs Paraffin-Proben angewendet, und zwar: dieselbe Elektrolyt-Menge, dieselbe Temperatur, Art des Rührens, ebenso Ampere-Zahl, Spannung und Paraffin-Menge.

Die so erhaltenen, miteinander vergleichbaren Ergebnisse, welche in Tabelle I angeführt sind, zeigen, daß unter gleichen Bedingungen der Hundertsatz oxydierter Substanz um so mehr wächst, je niedriger der Schmelzpunkt des Paraffins liegt. Dafür haben dann auch die Oxydationsprodukte eine um so dunklere Farbe.

Tabelle I.

Pa- raffin (Schmp.)	SO ₄ H ₂ (<i>d</i> = 1.2)	Menge des Paraffins	Zeit	Temp.	Volt	Amp./ qdm	Kata- lyikator (SO ₄) ₂ Ce	Oxy- dat.- %
53°	5 l	1.6 kg	8 Stdn.	100°	3.5	0.3	5 ⁰ / ₁₀₀	5
50°	5 l	1.6 „	8 „	100°	3.5	0.3	5 ⁰ / ₁₀₀	6.7
47°	5 l	1.8 „	8 „	100°	3.5	0.3	5 ⁰ / ₁₀₀	7.8
43°	5 l	2.0 „	8 „	100°	4	0.3	5 ⁰ / ₁₀₀	9
38°	5 l	2.0 „	8 „	100°	4	0.3	5 ⁰ / ₁₀₀	10.2
Öle	5 l	1.5 „	8 „	100°	4	0.3	5 ⁰ / ₁₀₀	11.5

Ebenso haben wir, wie dies schon die Versuche in der früheren Veröffentlichung zeigten, auch hier beobachtet, daß der Hundertsatz oxydierter Substanz im ersten Oxydations-Abschnitt viel kleiner ist als in den folgenden. In der Tat erzielten wir nach dem Ausziehen der Oxydationsprodukte mit Alkali bei nochmaliger Oxydation des bis dahin noch unangegriffen gebliebenen Paraffins in derselben, ja noch kürzeren Zeit als vorher, viel größere Hundertsätze an oxydierter Substanz.

In Tabelle II zeigen wir die nach dem Ausziehen der durch die erste Oxydation erhaltenen Oxydationsprodukte durch eine zweite Oxydation des Paraffins erzielten Resultate. Man ersieht aus dieser Tabelle, daß, obgleich die Oxydationszeiten auf die Hälfte verkürzt wurden, die Oxydationsprodukte fast den gleichen Hundertsatz aufweisen. Dies erklärt sich aus

Tabelle II.

Pa- raffin (Schmp.)	SO ₄ H ₂ (<i>d</i> = 1.2)	Menge des Paraffins	Zeit	Temp.	Volt	Amp./ qdm	Kata- lyikator (SO ₄) ₂ Ce	Oxy- dat.- %
53°	5 l	1.6 kg	4 Stdn.	100°	3.5	0.3	5 ⁰ / ₁₀₀	4.1
50°	5 l	1.6 „	4 „	100°	3.5	0.3	5 ⁰ / ₁₀₀	6
47°	5 l	1.8 „	4 „	100°	3.5	0.3	5 ⁰ / ₁₀₀	6
43°	5 l	2 „	4 „	100°	4	0.3	5 ⁰ / ₁₀₀	8
38°	5 l	2 „	4 „	100°	4	0.3	5 ⁰ / ₁₀₀	10
Öle	5 l	1.6 „	4 „	100°	4	0.3	5 ⁰ / ₁₀₀	14

der schon in der früheren Veröffentlichung erwähnten Tatsache, daß die Paraffin-Kohlenwasserstoffe zu Beginn der Operation der Oxydation einen großen Widerstand entgegensetzen. So geht eine kleinere oder auch größere Zeitspanne mit dem Einleiten der Reaktion verloren. Dieser Zeitverlust läßt sich merklich herabmindern, wenn man dem Paraffin vor Beginn der Reaktion ein wenig Fettsäure zusetzt.

Eine allzulange Oxydation jedoch kann schädlich wirken, da sie einerseits einen Teil der bereits gebildeten Fettsäuren durch weitergehende Oxydation bis zu CO₂ zerstört, andererseits einen Verlust an nützlicher Strom-Energie durch Verbrauch bereits vorhandener Fettsäuren bedingt.

Aus Tabelle III ersehen wir, daß ein Paraffin vom Schmp. 53° unter gewissen Bedingungen nach 8-stdg. Oxydation 8% oxydierte Substanz, bei einer Ausdehnung der Oxydation auf 12 Stdn. aber auch nur denselben Hundertsatz aufweist. Dasselbe beobachtete man bei den anderen Paraffinen.

Tabelle III.

Pa- raffin (Schmp.)	Zeit	Oxy- dat.- %
50°	8 Stdn.	8
50°	12 ..	8
47°	8 ..	9
47°	12 ..	9
38°	8 ..	12
38°	12 ..	10

Bei einigen fällt sogar der Hundertsatz. Daraus kann man ableiten, daß nach Verlauf einer gewissen Zeit ein Teil der oxydierten Substanz zerstört wird.

Es gibt also einen Höchstwert der Ausbeute. Die Praxis hat uns gezeigt, daß die nützliche Oxydationsdauer für Fettsäuren bei allen Paraffin-Arten ungefähr dieselbe ist, nämlich ungefähr 4–6 Stdn. Nach diesem Zeitabschnitt folgt ein anderer, in welchem der Hundertsatz an oxydierter Substanz fast unverändert bleibt, was bedeutet, daß in dieserselben Zeit ein Teil der Fettsäuren

durch eine zu weit getriebene Oxydation verloren geht. Dies hat uns bewogen, eine fraktionierte und auf einander folgende Oxydation des Paraffins durchzuführen, und zwar wie folgt: Nach einem Zeitabschnitt, welcher, wie bereits erwähnt, zwischen 4 und 6 Stdn. schwankt, wird das oxydierte Paraffin mit einer KOH-Lösung behandelt, welche den oxydierten Teil auszieht. Dem zurückgebliebenen Paraffin wird frisches bis zur Erreichung des Anfangsgewichtes zugesetzt und alles von neuem oxydiert. Auf diese Art kann die Operation beliebig fortgesetzt werden, die Oxydations-Ausbeute wächst, und die Oxydation läßt sich viel leichter ausführen, weil das Paraffin um so eher angegriffen wird, je größer die Zahl der Oxydationen war, denen es bereits unterworfen wurde. Diese Art von Oxydation haben wir eine „fraktionierte Ketten-Oxydation“ genannt.

Einfluß der Katalysatoren: Die Art des Katalysators, wie sein Hundertsatz in der Anoden-Flüssigkeit haben einen überragenden Einfluß auf die Oxydations-Ausbeute. Wenn wir die Oxydation ohne Katalysator, nur in Gegenwart von SO₄H₂, durchführen, so sind die Oxydations-Ausbeuten äußerst gering. Durch Hinzufügen von verschiedenen Katalysatoren zur Schwefelsäure-Lösung wachsen sie jedoch merklich, wie aus Tabelle IV ersichtlich ist.

Tabelle IV.

Natur des Katalysators	Kata- lysat- or in %	SO ₄ H ₂ (d = 1.2)	Menge des Paraffins	Zeit	Volt	Amp./ qdm	Oxy- dat.- %
(SO ₄) ₂ Ce.....	5	5 l	1.5 kg	8 Stdn.	3.5	0.3	5
Cr ₂ O ₃ K ₂	5	5 l	1.5 ..	8 ..	5.6	0.3	4
MnO ₄ K.....	5	5 l	1.5 ..	8 ..	4	0.3	3–4
(VO) ₂ (SO ₄) ₃	4.5	5 l	1.5 ..	8 ..	4	0.3	2.2
—	—	5 l	1.5 ..	8 ..	—	—	1.2

Wenn wir nur mit der oxydierenden Wirkung des Katalysators arbeiten, so ist der Hundertsatz etwas kleiner und gleichzeitig von der Sauerstoff-Menge, welche jener abgeben kann, begrenzt.

Aus unseren Versuchen geht hervor, daß der beste Katalysator Cerisulfat ist, welchem sich, etwas schwächer wirkend, das Kaliumbichromat anreicht. Die dem anodischen Elektrolyten hinzugefügte Menge des Katalysators hat so lange keinen allzugroßen Einfluß, als er vom elektrolytischen Sauerstoff regeneriert wird. Beim Cerisulfat, mit welchem die meisten Versuche unternommen wurden, hat die Konzentration zwischen 3 und 5% geschwankt.

Verschiedene Oxydationsversuche, mit oder ohne Katalysator, führen uns zu der folgenden physikalisch-chemischen Erklärung des katalytischen Vorganges: Ist der Katalysator ein kräftiges Oxydationsmittel, so wirkt er unmittelbar auf das Paraffin ein, indem er es oxydiert, während er selbst reduziert wird. Unter der Einwirkung des elektrischen Stromes wird der reduzierte Katalysator dann von neuem oxydiert, was sich fortwährend wiederholt. Je schneller und energischer Oxydation und Reduktion vor sich gehen, um so aktiver ist der Katalysator. Diese Bedingung scheint das $(\text{SO}_4)_2\text{Ce}$ am besten zu erfüllen. Deshalb muß der Vorgang der elektrochemischen Oxydation des Paraffins mehr als ein chemischer, denn als ein elektrochemischer Vorgang aufgefaßt werden, da ja der elektrochemische Sauerstoff nur den Zweck hat, den Katalysator im Zustande der höchsten Oxydationsstufe zu erhalten.

Stromdichte: Die Wahl der Stromdichte ist für den elektrochemischen Wirkungsgrad des Oxydations-Vorganges besonders wichtig. Deshalb haben wir versuchsweise die Oxydation mit Stromdichten, welche zwischen 0.01—1 Amp./qdm nützlicher Anodenfläche schwankten, durchgeführt. Die Versuche ergaben, wie sich aus Tabelle V ersehen läßt, daß eine allzu stark gesteigerte Stromdichte nicht mehr eine entsprechende Steigerung des Hundertsatzes oxydierter Substanz mit sich bringt.

Tabelle V.

Amp./qdm	Katalysator (SO_4) ₂ Ce	SO_4H_2 ($d = 1.2$)	Menge des Paraffins	Zeit	Temp.	Volt	Oxydat.- %
0.3	5 ⁰ / ₁₀₀	5 l	1.5 kg	8 Stdn.	100 ⁰	3.5	5
1	5 ⁰ / ₁₀₀	5 l	1.5 „	8 „	100 ⁰	3.5	5—6
2	5 ⁰ / ₁₀₀	5 l	1.5 „	8 „	100 ⁰	3.5	5—6
0	5 ⁰ / ₁₀₀	5 l	1.5 „	8 „	100 ⁰	3.5	1.2

Dieses Ergebnis findet eine sofortige Erklärung in dem oben über den Einfluß der Katalysatoren Gesagten. Da die Paraffine im allgemeinen schwer zu oxydieren sind, verursacht eine allzu erhebliche Stromdichte durch Entwicklung einer zu großen Menge von Sauerstoff, von welcher nur ein kleiner Teil praktisch verwendet wird, Verluste. Wenn wir nun die Stromdichte so weit vermindern, daß wir mit dem entwickelten Sauerstoff den Katalysator auf der höchsten Oxydationsstufe halten und darüber hinaus nur einen kleinen Überschuß von Sauerstoff zulassen, so werden die Wirkungs-

grade unvergleichlich höher sein. Aus unseren Versuchen ergab sich als die beste Stromdichte eine zwischen 0.1—0.2 Amp./qdm schwankende.

Einfluß der Temperatur: Dieser ist dadurch begrenzt, daß man die Versuche nur vom Schmelzpunkte des Paraffins aufwärts unternehmen kann, weil dieses in geschmolzenem Zustande erhalten werden muß. Wir haben verschiedene Versuche bis zu 110°, dem Siedepunkt der Schwefelsäure-Lösung, durchgeführt. Sie zeigen, daß die Hundertsätze bei hoher Temperatur viel größer ausfallen, obwohl bei elektrochemischen Oxydationen die Wirkungsgrade bei niedrigen Temperaturen, bei welchen sich Ozon bilden kann, oft größer sind. Aus diesem Grunde haben wir bei allen unseren Versuchen eine Temperatur um 100° beibehalten.

Verhältnis zwischen den Flüssigkeits-Phasen Paraffin/Elektrolyt: Ein interessantes Studium bildet die Auffindung der Höchstmengen an Paraffin, welche in Berührung mit dem Elektrolyten gebracht werden können, damit die Strom-Ausbeute am größten ist, woraus ein Mindestwert an verlorenem Sauerstoff folgt. Die Versuche zeigen, daß mit steigender Paraffin-Menge die Ausbeuten an oxydierter Substanz kleiner werden. Wenn wir uns aber auf die Gesamtmenge des Paraffins beschränken, finden wir, daß der oxydierte Teil viel größer ist. Infolgedessen ist es vorteilhaft, mit einer möglichst großen Paraffin-Menge zu arbeiten. Diese Ergebnisse haben uns zur Herstellung des Elektrolysier-Gefäßes in Form eines Kegelstumpfes, wie oben angegeben, geführt.

Auf diese Weise können wir die Paraffin-Menge um ein Vielfaches vergrößern, ohne daß die innige Vermischung zwischen Elektrolyt und Paraffin leiden würde, denn die obere Paraffin-Schicht ist an Menge der des Elektrolyten fast gleich und trotzdem viel dünner, gerade der Kegelstumpf-Form des Gefäßes wegen.

Immerhin darf die Vermehrung der Paraffin-Menge eine bestimmte Grenze nicht überschreiten. Eine zu große Paraffin-Masse vermindert die Leitfähigkeit der Flüssigkeit und verhindert die Stromleitung. Bei unseren Versuchen haben wir das Paraffin bis auf $\frac{1}{3}$ des gesamten Volumens der Flüssigkeit vermehren können.

Studium der Oxydationsprodukte: Die durch Oxydation des Paraffins erhaltenen Produkte werden folgendermaßen getrennt: Man kocht das oxydierte Paraffin mit einer 5-proz. KOH-Lösung $\frac{1}{2}$ Stde.; dadurch werden alle entstandenen Fettsäuren, wie auch andere Oxydationsprodukte, von der Kalilauge gelöst. Dieser Auszug bildet das, was wir „Gesamtoxydat“ nennen; letzteres wird aus der KOH-Lösung durch verd. Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und hierauf durch Filtrieren an der Wasserstrahl-Pumpe abgeschieden.

Um in dem Gemenge oxydierter Substanzen die reinen Fettsäuren genau zu bestimmen, verfährt man wie folgt: Man behandelt eine gewisse Menge „Gesamtoxydat“ warm mit alkohol. Kalilauge, läßt abkühlen, fügt Petroläther hinzu und schüttelt im Scheidetrichter, bis beide Flüssigkeiten vollständig klar sind. Im unteren Teil befinden sich in der alkohol. Lauge die vollständig verseiften Fettsäuren, im oberen Petroläther aber verbleiben alle nicht verseifbaren Oxydationsprodukte. Der Hundertsatz der Fettsäuren, bezogen auf das „Gesamtoxydat“, schwankt sehr stark je nach der Art des Paraffins. So findet man beim Hartparaffin (Schmp. 53°) 30—35%

Oxydationsprodukte, die nicht Fettsäuren sind. Bei Weichparaffinen kann jene Menge bis auf 50% steigen. Diese Oxydationsprodukte sind jedenfalls von Paraffin zu Paraffin verschieden. Weiche Produkte geben mehr Teer, neben Aldehyden, Lactonen usw. Tabelle VI zeigt alle bezeichnenden Eigenschaften.

Tabelle VI.

Paraffin (Schmp.)	Fettsäuren				Unverseifbare Produkte		
	%	Schmp.	Verseif.-Zahl	Farbe	%	Schmp.	Farbe
53°	70	49°	145	creme	30	52°	creme
50°	66.5	47.5°	157.4	„	33.5	51°	„
47°	63.8	42.5°	179.8	„	36.2	43°	„
43°	59	40.2°	185	grün	41	40°	grün
39°	51.5	38.5°	191.1	„	48.5	35°	„
Öle	49	—	203	„	51	—	„

Wie man sieht, wächst die Verseifungszahl der Fettsäuren, je mehr der Schmelzpunkt des Paraffins abnimmt. Desgleichen ist auch die Farbe um so dunkler.

Interessant ist die Tatsache, daß die durch Elektrolyse rein gewonnenen Fettsäuren in Benzin restlos löslich sind. Die aus so dargestellten Fettsäuren gewonnenen Seifen haben Creme-Farbe, schäumen genügend und sind hart, haben also alle Eigenschaften einer Normalseife.

Aus dem Fettsäure-Gemisch ließen sich durch fraktionierte Krystallisation einige reine Vertreter abscheiden, unter welchen wir die Stearin- und Palmitinsäure erwähnen. Daneben findet man in Lösung noch Essig- und Buttersäure.

Wenn wir nun einen Vergleich ziehen zwischen den verschiedenen, aus unseren sechs Paraffinen erhaltenen Oxydationsprodukten, so folgt, daß man die besten Produkte aus Paraffinen mit einem zwischen 45–50° schwankenden Schmelzpunkt erhält. Allzu harte Paraffine werden zu schwer oxydiert und geben zu hochmolekulare Fettsäuren; zu weiche Paraffine aber liefern zu viele Oxydations-Nebenprodukte, die nur sehr schwer abzuscheiden sind.

Schlußfolgerungen.

1) Die Paraffine sind an der Anode relativ leicht zu oxydieren, wenn man einen Katalysator wie $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, besonders aber $(\text{SO}_4)_2\text{Ce}$, verwendet. — 2) Die Oxydationsprodukte sind: Gase (CO_2), Unverseifbares und größtenteils Fettsäuren. Die Hundertsätze dieser Produkte schwanken nach dem Kohlenwasserstoff-Gemisch im Paraffin. — 3) Die besten Oxydations-Ausbeuten enthält man, wenn man mit kurzzeitiger Ketten-Oxydation arbeitet und zwischendurch das „Oxydat“ entfernt. — 4) Einen wichtigen Faktor stellt die besondere Art des der Oxydation unterworfenen Paraffins dar. Ein Paraffin, dessen oxydierten Teil man immer wieder entfernt, wird viel leichter angegriffen als frisches. Weichparaffine werden rascher oxydiert, geben aber neben den Fettsäuren mehr Unverseifbares und schwer abscheidbare Harze; andererseits geben die Öle das meiste Unverseifbare. — 5) Praktische Versuche bewiesen, daß die elektrochemische Oxydation des Paraffins eigentlich ein rein chemischer Vorgang ist. Dieser Vorgang scheint sich nicht so sehr zwischen anodischem Sauerstoff und Paraffin (weil der Hundertsatz oxydierten Paraffins mit elektrolytischem Sauerstoff sehr klein ist), als vielmehr in zwei indirekten Phasen: Sauerstoff-Katalysator, Katalysator-Paraffin und nur in

geringer Menge direkt abzuspielen. — 6) Da die Oxydation langsam verläuft, erhält man die besten Ausbeuten mit kleineren Stromdichten. Teilweise angegriffenes Paraffin gibt höhere Oxydations-Ausbeuten. — 7) Ein Vorteil der elektrochemischen Oxydation ist das Fehlen der Oxy-säuren und ein kleinerer Verlust an flüchtigen Produkten. — 8) Das Gemisch der elektrochemisch erzeugten Fettsäuren ändert sich mit der Art des Paraffins. Wir erhielten Gemische mit Verseifungszahlen zwischen 150 und 200 und mit Schmelzpunkten zwischen 37° und 50°. — 9) Die das Gemenge bildenden Fettsäure-Einheiten sind im allgemeinen die gleichen, nur die Mengen schwanken. — 10) Um die Oxydations-Ausbeuten des Paraffins zu vergrößern, wurde eine besonders geeignete Apparatur erdacht, außerdem wurden die optimalen Verhältnisse zwischen Anoden-Flüssigkeit und Anoden-Elektrolyt untersucht.

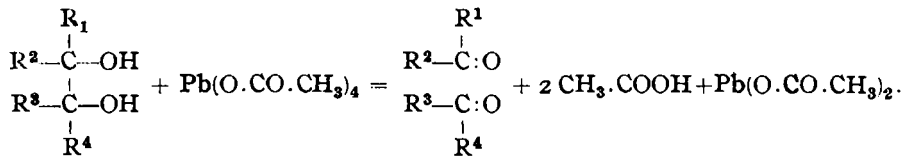
Institut für industrielle Chemie, Universität Bukarest.

38. Rudolf Criegee: Eine oxydative Spaltung von Glykolen (II. Mitteil. über Oxydationen mit Blei(IV)-salzen¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1930.)

Glykole, allgemeiner Stoffe, die mindestens zwei Hydroxylgruppen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen besitzen, werden von Bleitetracetat nach folgender Gleichung oxydiert:



Das Glykol-Molekül wird also unter Herausnahme von 2 Wasserstoffatomen zwischen den Hydroxylgruppen gespalten, wobei als Reaktionsprodukte Carbonylverbindungen entstehen, und zwar je nach der Art des angewandten Glykols Aldehyde oder Ketone. Die Reaktion wurde zunächst an folgenden Beispielen sichergestellt: Aus Äthylen-glykol entstanden 2 Mol. Formaldehyd, aus Pinakon 2 Mol. Aceton, aus Weinsäure-diäthylester 2 Mol. Glyoxylsäure-ester, aus Hydro-benzoin 2 Mol. Benzaldehyd, aus Anethol-glykol (I) 1 Mol. Anisaldehyd und aus *cis*- oder *trans*-Brenzcatechit 1 Mol. Adipindialdehyd.

Die Reaktion scheint durchaus allgemeingültig zu sein: es wurde unter einer großen Anzahl von untersuchten Di- und Polyoxyverbindungen kein Fall gefunden, in dem nicht eine gleiche Oxydation stattgefunden hätte. Bei Polyoxyverbindungen, insbesondere bei den freien Zuckern, ist naturgemäß der Reaktionsverlauf komplizierter; die Untersuchung darüber ist noch im Gange.

Die Reaktion ist durchaus spezifisch. Unter den gesättigten Alkoholen und ihren Derivaten werden nur solche von Bleitetracetat angegriffen, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen in Nachbarstellung tragen, während 1-wertige Alkohole und Glykole mit teilweise oder ganz maskierten OH-Gruppen unter den Reaktions-Bedingungen vollkommen oder fast voll-

¹⁾ I. Mitteil.: A. 481, 263 [1930].