

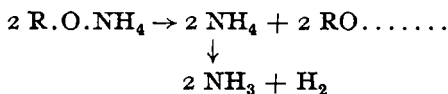
## 266. Stefan Goldschmidt und Friedrich Nagel: Elektrolysen in flüssigem Ammoniak: Reaktionsfähige Formen freier Radikale.

(Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.)

(Eingegangen am 1. Mai 1931.)

Während flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel für chemische Umsetzungen vielfach benützt worden ist<sup>1)</sup>, hat man dasselbe als Elektrolysen-Flüssigkeit, besonders für präparatives Studium, nur ganz vereinzelt verwendet, trotzdem bekannt ist, daß Lösungen vieler organischer Körper in diesem Medium ein recht erhebliches Leitvermögen für den elektrischen Strom besitzen<sup>2)</sup>. So hat W. Palmaer<sup>3)</sup> und später H. Schlubach<sup>4)</sup> die Elektrolyse von Tetraäthyl-ammoniumsalzen in flüssigem Ammoniak studiert, die zu wichtigen Schlußfolgerungen über die Existenz des Tetraäthyl-ammoniums geführt hat. Analoge Versuche zur Isolierung elektropositiver metallorganischer Radikale hat Ch. A. Kraus<sup>5)</sup> unternommen. Fr. Hein und W. Eißner haben so aus Tetraphenyl-chromjodid das Tetraphenyl-chrom dargestellt<sup>6)</sup>. Elektrolysen von Borwasserstoffen, z. B. des B<sub>4</sub>H<sub>10</sub> in Ammoniak, sind von Stock, Wiberg und Martini<sup>7)</sup> ausgeführt worden, die dabei die Feststellung machten, daß Stickstoff und Wasserstoff als Elektrolysenprodukte auftreten. Elektrolysen von Lösungen der Ammoniumsalze organischer Säuren in Wasser, von Ammoniumformiat auch in flüssigem Ammoniak haben F. Fichter und Mitarbeiter besonders im Zusammenhang mit der elektrolytischen Harnstoff-Bildung<sup>8)</sup> und mit der Kolbischen Synthese von Kohlenwasserstoffen<sup>9)</sup> bearbeitet.

Unsere eigenen Untersuchungen gingen von folgenden Erwägungen aus: Wie der eine von uns (Goldschmidt) festgestellt hat, entstehen bei der Dehydrierung einfacher Phenole gefärbte Körper<sup>10)</sup> von den Eigenschaften freier Radikale mit einwertigem Sauerstoff, die sich aber meist durch enorme Zersetzlichkeit auszeichnen. Eine Herabsetzung der Reaktions-Temperatur, wie bei anderen Fällen, führt bei der Untersuchung der zersetzlichen Reaktionsprodukte nicht weiter, weil dann die Oxydationsmittel, wie z. B. Bleidioxyd, nicht mehr wirksam sind und die Entstehung der gefärbten Reaktionsprodukte überhaupt nicht oder nur sehr langsam erfolgt. Wir hofften, durch Elektrolyse von Phenolen in flüssigem Ammoniak bei tiefen Temperaturen die zersetzlichen Reaktionsprodukte fassen und untersuchen zu können. Wir erwarteten eine Elektrolyse in folgendem Sinne:



<sup>1)</sup> s. z. B. Ch. A. Kraus u. Mitarbeiter, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 768, 2756 [1923], **47**, 2739 [1926] ff.

<sup>2)</sup> Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Ammoniak, s. Handb. für angew. physikal. Chemie, Bd. XIII (Walden), S. 83 [1924] u. a.

<sup>3)</sup> Ztschr. Elektrochem. **8**, 729 [1902].

<sup>4)</sup> B. **53**, 1689 [1920].

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **35**, 1732 [1913].

<sup>6)</sup> B. **59**, 362 [1926], **61**, 2255 [1928].

<sup>7)</sup> B. **63**, 2927 [1930].

<sup>8)</sup> Ztschr. Elektrochem. **18**, 647 [1912], **24**, 41 [1918].

<sup>9)</sup> Helv. chim. Acta **12**, 559 [1923].

<sup>10)</sup> B. **55**, 3194 [1922]; A. **478**, 1 [1930].

Das Resultat entsprach nicht den Erwartungen. Als Produkte der Elektrolyse traten Wasserstoff und Stickstoff auf, nach der Aufarbeitung der Lösungen wurde das angewandte Phenol praktisch völlig unverändert wieder zurückgewonnen. Da wir zunächst sehen wollten, ob das eigenartige Verhalten für die untersuchten Elektrolyte charakteristisch ist oder eine allgemeine Eigenschaft organischer Ammoniumsalze darstellt, haben wir verschiedenartige organische Körper der Elektrolyse unterworfen. Wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt, treten die Gase Wasserstoff und Stickstoff überall da auf, wo überhaupt eine Leitung des elektrischen Stromes stattfindet; ihre Bildung ist also unspezifisch für die untersuchten Körper<sup>11)</sup>.

Substanz	Löslichkeit	Strom durchgang <sup>12)</sup>	Gasentwickl.		Farbe d. Lösg.	Farbe nach d. Elektrolyse		K
			An.	Kath.		Anode	Kathode	
Phenol .....	1. 1.	0.01 A	+	+	farbl.	dunkel	farbl.	$1 \times 10^{-10}$
o-Nitro-phenol .....	1. 1.	0.06 A	+	+	gelb	„	rotgelb	$6 \times 10^{-8}$
β-Cl-Phenanthrol-(10)	1. 1.	0.02	+	+	gelbl.	„	gelb	
2.4-Dibrom-naphthol.	1.	0.015	+	+	farbl.	bl.-grün	farbl.	
β-Naphthol .....	w. 1.	0.005	+	+	„		gelblich	
Anilin .....	1. 1.	—	—	—	„	—	—	$3.5 \times 10^{-10}$
Hydrochinon .....	1.	0.005	+	+	gelbl.		tiefbraunrot	
Chlor-benzol .....	1. 1.	—	—	—	farbl.	—	—	
p-Nitranilin .....	1.	s. schw.	—	—	gelbl.	dunkel	farbl.	$1 \times 10^{-12}$
p-Amino-phenol .....	1.	s. schw.	—	—	grün	farbl.	d.-grün.	
α-Naphthylamin ....	1.	s. schw.	—	—	farbl.	dunkel	farbl.	$9.9 \times 10^{-11}$
Acetessigester .....	1. 1.	0.065	+	+	„		farblos	$2 \times 10^{-11}$
Brenzcatechin .....	1.	0.012	+	+	„	rot	rot	$3.3 \times 10^{-10}$
Resorcine .....	1.	0.01	+	+	„		farblos	$3.6 \times 10^{-10}$
Borsäure .....	schw. 1.	0.004	+	+	„		„	$6 \times 10^{-10}$
Benzoessäure .....	1. 1.	0.012	+	+	„		„	$6.6 \times 10^{-8}$
Salicylsäure .....	1. 1.	0.052	+	+	„		„	$1.0 \times 10^{-3}$
Oxalsäure .....	unlösl.	—	—	—	„	—	—	$3.8 \times 10^{-2}$
Anthranilsäure .....	1.	0.013	+	+	„		dunkel	
Essigsäure .....	1. 1.	0.022	+	+	„		farblos	$1.8 \times 10^{-5}$
Leucin .....	1.	0.02	+	+	„		„	$1.8 \times 10^{-10}$
α, α-Diphenyl-β'-[trinitro-2.4.6-phenyl]-hydrazin .....	1.	0.02	+	+			tiefviolett	

#### Quantitative Untersuchung der Reaktion.

Es erschien zunächst von Bedeutung, zu ermitteln, wie sich die bei der Elektrolyse entstehenden Gase auf Anode und Kathode verteilen, und in

<sup>11)</sup> Daß auch die Elektrolyse anorganischer Verbindungen gleichartig verläuft, zeigt die schon erwähnte Bildung von Stickstoff und Wasserstoff bei der Elektrolyse des  $B_4H_{10}$  durch Stock, Wiberg und Martini. Die Auffassung, daß Stickstoff und Wasserstoff nur kathodisch entstehen, dürfte wohl auf einer nicht ganz richtigen Beobachtung beruhen, die sich dadurch erklärt, daß die kleinen, zur Verfügung stehenden Mengen des  $B_4H_{10}$  nur ohne Diaphragma elektrolysiert werden konnten.

<sup>12)</sup> Lösung ca.  $\frac{1}{2}$ -molar. Pt-Elektroden von 1 cm Durchmesser, im Abstand von 2 cm.

welchem Volumen-Verhältnis sie sich bilden. Die zunächst für die qualitativen Untersuchungen benützte, sehr einfache Apparatur mußte deshalb durch Einbau eines Diaphragmas so umgeändert werden, daß Anoden- und Kathoden-Gas getrennt aufgefangen werden konnten. Das Ergebnis war, wie die Zusammenstellung zeigt, folgendes: 1. das eingesetzte Material wird nach der Elektrolyse wieder in praktisch unveränderter Menge zurückgewonnen; es hat lediglich ein Transport des verwendeten organischen Körpers von der Kathode zur Anode stattgefunden. 2. Wasserstoff bildet sich nur an der Kathode, Stickstoff nur an der Anode<sup>13)</sup>. 3. Das Volumen des gebildeten Wasserstoffs verhält sich zu dem des gebildeten Stickstoffs wie 3:1. Diese Ergebnisse bleiben unverändert, wenn man das zur Elektrolyse verwendete Ammoniak nochmals ganz besonders durch Aufbewahrung und Destillation über Natrium getrocknet hat oder wenn die Elektrolysen-Spannung sehr nieder gewählt wird.

Elektrolyt	Spannung Volt	Verhältn. H <sub>2</sub> : N <sub>2</sub>	Elektrolysenprodukt
Salicylsäure .....	16	2.95 : 1	unveränd. Salicylsäure
„	4.2	2.98 : 1	„
Benzoessäure .....	16	2.98 : 1	unveränd. Benzoessäure
9-Chlor-10-phenanthrol	16	3.10 : 1	unveränd. Chlor-phenanthrol und
„	4.2	3.02 : 1	ca. 1% 9-Chlor-phenanthryl-(10)-peroxyd.

Stromausb. ber. aus geb. H<sub>2</sub>: rund 100%.

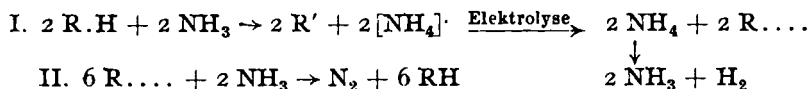
#### Erklärung des Reaktionsverlaufes.

Aus den besprochenen Ergebnissen ist eindeutig zu folgern, daß im Verlaufe der Elektrolyse eine Zerlegung von Ammoniak in 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff stattfindet<sup>13 a)</sup>. Man könnte also zur Ansicht gelangen, daß nicht die zugesetzte saure Verbindung, sondern Ammoniak den Strom-Transport übernommen hat. Da flüssiges Ammoniak allein den Strom außerordentlich schlecht leitet, dachten wir zunächst daran, daß ein Dipol-Assoziat zwischen Ammoniak und der zugesetzten Substanz den Elektrolyten darstellen würde.  $RX + NH_3 \rightleftharpoons [RX \dots NH_3] \rightleftharpoons [RX \dots NH_2]' + H^+$ . In diesem Assoziat sollten durch die Einwirkung der beiden Dipole aufeinander die dem Ammoniak zugehörigen Wasserstoffatome sauren Charakter annehmen. Wäre diese Auffassung richtig, so sollte nicht die Stärke der organischen Verbindung als Säure, sondern ihr polarer Charakter (Dipolmoment) für die Leitfähigkeit entscheidend sein. Es zeigte sich jedoch, daß nur Säuren, und zwar steigend mit ihren Affinitätskonstanten, nicht aber Verbindungen mit erheblichem Dipolmoment die Leitfähigkeit des flüssigen Ammoniaks so erhöhen, daß eine Elektrolyse stattfinden kann.

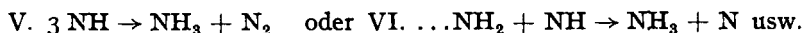
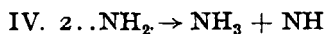
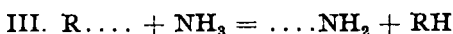
<sup>13)</sup> Die geringen Mengen H<sub>2</sub>, die an der Anode, und N<sub>2</sub>, die an der Kathode gefunden werden, rühren nur daher, daß es kaum möglich ist, eine Diffusion bzw. falsche Verteilung der Gase durch Niveau-Schwankungen im Elektrolysergefäß zu verhindern.

<sup>13 a)</sup> Es erscheint in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß A. F. O. G e r m a n n (Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2461 [1925]) bei der Elektrolyse von AlCl<sub>3</sub> u. a. Salzen in flüssigem Phosgen CO an der Kathode und Cl<sub>2</sub> an der Anode als Elektrolysenprodukte festgestellt hat. Die Erscheinung ist wohl analog wie hier zu erklären.

Eine andere, recht plausible Erklärung des Reaktionsverlaufes ergibt sich in folgender Weise: Der elektrische Strom wird durch Ammonium-Ionen und Säurerest-Ionen geleitet. Die letzteren bilden nach der Entladung an der Anode einen besonders reaktionsfähigen Komplex (Radikal), der sich mit dem Ammoniak wie folgt umsetzt:



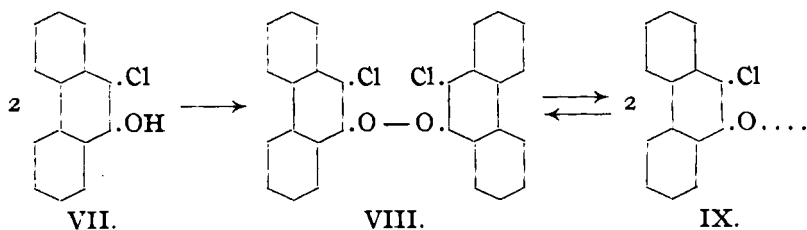
Allerdings werden wir uns kaum vorstellen können, daß wirklich eine Beteiligung von 8 Mol. bei dem nahezu quantitativen Ablauf der Reaktion (II) stattfindet; vielmehr hat man sich folgende Stufen von Vorgängen vorzustellen (III–VI):



Auffallend ist dabei nur, daß durch direkte Vereinigung von  $\text{NH}_2$  kein Hydrazin entsteht, das wir auch nicht in Spuren im Verlauf unserer Elektrolysen nachweisen konnten; jedoch zeigen auch andere vergebliche Versuche, Hydrazin mittels Reaktionen aufzubauen, bei denen sich intermediär  $\text{NH}_2$  bilden sollte, daß das Radikal  $\text{NH}_2$  eine außerordentlich starke Tendenz zur Disproportionierung und Bildung von Stickstoff<sup>14)</sup> aufweist.

#### Eigenschaften des entladenen Radikals.

Es eröffnen sich nunmehr zwei Wege, um von einem sauren Phenol zum freien Radikal zu gelangen. 1. Durch Elektrolyse des Phenols im flüssigen Ammoniak. 2. Durch Dehydrierungsreaktionen des Phenols. Es erschien erwünscht, die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Radikale in ihren Reaktionen miteinander zu vergleichen. Als Beispiel wählten wir das 9-Chlor-10-phenanthrol (VII), das durch Dehydrierung in das dissoziierende 9-Chlor-10-phenanthryl-peroxyd (VIII) übergeht<sup>15)</sup>.



<sup>14)</sup> Über die Bildung von Hydrazin im Hochspannungs-Lichtbogen s. Bredig u. Koenig, Naturwiss. 16, 492 [1928]; Ztschr. physikal. Chem. 139, 211 [1928]. Zur Theorie der Ammoniak-Zersetzung s. F. Raschig, Ztschr. angew. Chem. 40, 1183 [1927]. <sup>15)</sup> Goldschmidt u. Steigerwald, A. 438, 202 [1924].

Um den gewünschten Vergleich durchführen zu können, war es notwendig, auch die Dehydrierung in flüssigem Ammoniak<sup>16)</sup> vorzunehmen. Nach mancherlei Versuchen fanden wir, daß durch Kaliumferricyanid innerhalb einiger Stunden auch bei  $-40^{\circ}$  der größte Teil des Chlor-phenanthrols dehydriert wird. Man erhält das Peroxyd, das sich in bekannter Weise durch Titration mit Hydrazobenzol bestimmen läßt. Eine Gasentwicklung ( $N_2$  und  $H_2$ ) tritt im Verlaufe dieser in flüssigem Ammoniak durchgeführten Dehydrierungs-Reaktion nicht ein. Die auf verschiedenem Wege erhaltenen Radikale verhalten sich vollkommen verschieden:

Durch Elektrolyse entsteht ein 9-Chlor-10-phenanthroxyl (A'), das sich augenblicklich mit flüssigem Ammoniak unter Rückbildung des Phenols und Zersetzung zu Stickstoff (III–VI, R = IX) umsetzt; durch Polymerisation geht es nur spurenweise in sein Peroxyd über. Das durch Dehydrierung in Ammoniak gebildete 9-Chlor-10-phenanthroxyl (A) setzt sich mit seinem dimeren Peroxyd ins Gleichgewicht und reagiert auch während seiner Entstehung mit flüssigem Ammoniak überhaupt nicht.

Das Radikal A' muß also eine besonders reaktionsfähige Form des Radikals A, d. h. im Sinne der modernen Physik ein „angeregtes Molekül“ darstellen. Ist diese Vorstellung richtig, so muß es seine chemische Reaktionsfähigkeit nicht nur gegenüber Ammoniak, sondern auch gegenüber anderen Molekülen erweisen. Man könnte den Nachweis dafür entweder so führen, daß man die Elektrolyse in anderen Medien, z. B. in einem aliphatischen Amin, durchführt, aber die Dielektrizitätskonstante derselben ist zu nieder, so daß nach unseren Erfahrungen nennenswerte Umsetzung überhaupt nicht eintritt; oder man könnte an der Anode irgendeinen (am besten nicht leitenden) Stoff zusetzen, der sich ebenso wie Ammoniak dehydrieren läßt. Ist das Radikal A' solange lebensfähig, daß es noch auf die Moleküle des zugesetzten Stoffes treffen kann, so sollte Dehydrierung desselben eintreten. Dabei ist zu bedenken, daß dieser Umsatz auf jeden Fall sehr nieder bleiben wird, weil die Wahrscheinlichkeit sehr viel größer ist, daß das Radikal A' mit einem Ammoniak-Molekül, als mit einem Molekül des zugesetzten Stoffes kollidiert. Als Zusatzstoffe haben wir vorläufig *N*-Methylanilin und Hydrazobenzol gewählt. Die Elektrolyse haben wir wegen des größeren Stromdurchganges für die präparative Auswertung nicht mit Chlor-phenanthrol, sondern mit Salicylsäure durchgeführt. Man erhält, wenn auch in bescheidenem Umsatz, das *symm.* Dimethyl-diphenylhydrazin von Wieland und Fressel<sup>17)</sup> bzw. Azobenzol.

Wir dürfen also aus den vorliegenden Versuchen wohl den Schluß ziehen, daß bei der Elektrolyse organischer Säuren, weitgehend unabhängig von deren Konstitution, die entladene Anionen energie-reiche Stufen von Radikalen darstellen, die sich in ihren Reaktionen von den durch chemischen Umsatz erhaltbaren scharf unterscheiden. Sie sind offenbar nicht in der Lage, durch Dimerisation unter

<sup>16)</sup> Man hätte sonst z. B. daran denken können, daß die Reaktionen des elektrolitisch erhaltenen Radikals durch einen aus  $NH_3$  und Radikal-Molekülen gebildeten reaktionsfähigen Komplex vorgetäuscht sind. <sup>17)</sup> A. 392, 146 [1912].

gleichzeitiger Abgabe ihrer Energie stabile Moleküle<sup>18)</sup> zu bilden. Ihre chemische Affinität erweisen sie durch die angegebenen Reaktionen mit Ammoniak und anderen Stoffen, sowie durch die Reaktion mit metallischem Platin; bei der Elektrolyse werden nämlich stets wägbare Mengen von Platin korrodiert, die bei der Salicylsäure als komplexes Salz in Form eines unlöslichen, lockeren Überzugs auf der Anode erhalten wurden. Finden die energie-reichen Moleküle keine Gelegenheit, durch Umsatz ihre Energie abzugeben, so zersetzen sie sich, wie z. B. bei der Elektrolyse der Carbonsäuren, in wäßriger Lösung, indem entweder die Kolbesche Synthese von Kohlenwasserstoffen oder auch kompliziertere Reaktionen<sup>19)</sup> eintreten.

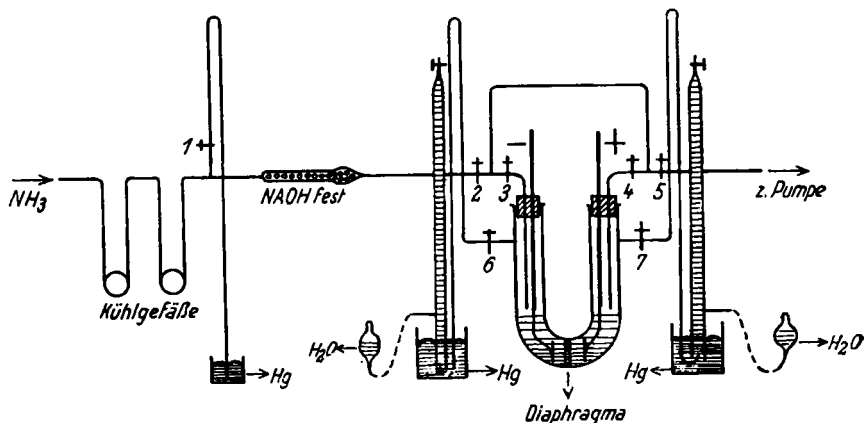
#### Versuchs-Teil: Elektrolysen in flüssigem Ammoniak.

Zur Elektrolyse wurde Ammoniak der I.-G. Farbenindustrie benutzt, das zuvor noch durch Überleiten über festes Natriumhydroxyd getrocknet wurde.

Apparatur: Die Vorversuche wurden in einem U-förmig gebogenen Elektrolysegefäß vorgenommen. Die Elektroden waren zwei kreisrunde Pt-Scheiben von 1 cm Durchmesser im Abstand von etwa 2 cm. Ein Diaphragma war zunächst nicht vorhanden. Das Elektrolysegefäß besaß in der Mitte unten eine Einzugsstelle, um eine Vermischung der Anoden- und Kathoden-Flüssigkeit möglichst zu verhindern. Zu den Versuchen wurden jeweils 5 ccm Ammoniak kondensiert. Elektrolysiert wurde mit 16 Volt Gleichstrom bei Temperaturen zwischen  $-40^{\circ}$  und  $-45^{\circ}$ .

Zunächst wurden qualitative Versuche mit verschiedenartigsten Substanzen gemacht. Untersucht wurden Löslichkeit, Leitung, Gasentwicklung an Anode und Kathode, Farbe und Änderung der Farbe an den Elektroden während der Elektrolyse. Von Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wurde vorläufig abgesehen (s. Tabelle).

Für die weiteren quantitativen und präparativen Versuche wurde eine größere Apparatur verwendet, die gestattete, unter Luft-Ausschluß zu arbeiten und Anoden- und Kathoden-Gas getrennt aufzufangen.



<sup>18)</sup> Auch das Chlor-phenanthroxyl A' liefert nur verschwindende Mengen des Dimeren; dieses haftet nicht etwa gleichförmig auf der Anode, sondern in Form von punktförmigen Warzen; es scheint, als ob nur an besonderen katalytisch beeinflussten Stellen der Umsatz zum Dimeren eintreten kann.

<sup>19)</sup> Theorie der Kolbeschen Synthese: s. Fichter u. Mitarbeiter, Chem. Weekblad, **23**, 306 [1926]; Journ. Chim. Phys. **23**, 492 [1926]; Cohen-Festband, Ztschr. physikal. Chem. **130**, 49 [1927] ff.

Nach der  $\text{NH}_3$ -Bombe folgen, durch Druckschlauch angeschlossen, zwei Kühlgefäße die auf  $-30^\circ$  gekühlt werden. Dann kommt ein Manometer, anschließend ein mit festem NaOH gefülltes Rohr. Nach diesem Rohr folgt ein Abzweigstück, auf dessen beiden Seiten sich die Quetschhähne 2, 3 und 4, 5 befinden. Diese Anordnung dient dazu, das  $\text{NH}_3$  von beiden Seiten gleichzeitig in das Elektrolyisiergefäß zu leiten. Dieses <sup>20)</sup> ist ein U-förmig gebogenes Glasrohr mit zwei seitlichen Ansätzen zur Ableitung der bei der Elektrolyse entstehenden Gase; an beiden Enden ist es durch 2-fach durchbohrte Gummistopfen verschlossen. Durch die Bohrungen führen Zuleitungsrohr für  $\text{NH}_3$  und die Stromzuführung zu den Pt-Elektroden. In der Biegung des U-Rohres ist eine Schottische Sinterglasscheibe eingeschmolzen. Das Elektrolyisiergefäß befindet sich in einem Dewarschen Gefäß, das mit Aceton-Kohlensäure auf der gewünschten Temperatur gehalten wird.

An die beiden seitlichen Ansätze am Elektrolyisiergefäß sind Manometerrohre angeschlossen, die in ein mit Hg gefülltes Gefäß eintauchen. Über das aufgebogene Ende der Manometer sind Gas auffangröhren gesteckt, die mit Wasser gefüllt sind und durch seitliche Ansätze mit Ausgleichsgefäßen verbunden sind. Die Höhe des Hg muß so bemessen sein, daß es dem Druck der in den Gas auffangröhren befindlichen Wassersäule auch bei gehobenem Ausgleichsgefäß entgegenwirken kann.

In den Stromkreis waren zur genauen Messung des Stromes ein Kupfer-Coulombmeter, Widerstände, Amperemeter und ein Voltmeter im Nebenschluß geschaltet.

Vorbereitung der Versuche: Eine abgewogene Menge der zu elektrolysierenden Substanz wird in das Elektrolyisiergefäß gegeben und die Apparatur an die  $\text{NH}_3$ -Bombe und die Hochvakuum-pumpe (hinter 5) angeschlossen. Dann wird bei geschlossenem Bombenventil die Apparatur luftleer gepumpt. Nachdem Quetschhahn 5 geschlossen ist, wird die Apparatur mit  $\text{NH}_3$  gefüllt und das  $\text{NH}_3$  im Elektrolyisiergefäß mit Aceton-Kohlensäure kondensiert. Wenn etwa 40 ccm  $\text{NH}_3$  kondensiert sind, werden das Bombenventil sowie die Quetschhähne 3 und 4 geschlossen.

Elektrolyse: Die Elektrolyse wird bei  $-40^\circ$  bis  $-45^\circ$  durchgeführt. Durch Veränderung der eingebauten Widerstände kann die Klemmenspannung (zwischen 4 und 16 V.) variiert werden. Da an Anode und Kathode nicht gleiche Mengen Gas entstehen, treten leicht Schwankungen des Elektrolyt-Niveaus auf. Durch Schließen oder Öffnen der Quetschhähne 6 oder 7 lassen sich diese Schwankungen verhindern.

Nach Beendigung der Elektrolyse wird bei geschlossenen Quetschhähnen 1, 4, 5 und 7 mit Hilfe der  $\text{NH}_3$ -Bombe das an der Kathode entstandene Gas in das linke Auffangrohr getrieben. Dann wird bei geschlossenen Quetschhähnen 1, 3, 5 und 6 das Anodengas in das rechte Auffanggefäß getrieben. Die entstandenen Gase werden im Orsat-Apparat analysiert. Der Elektrolyt mit den Elektrolysenprodukten wird ausgegossen und untersucht.

#### 9-Chlor-10-phenanthrol.

Vorversuche: 0.5 g Cl-Phenanthrol wurden in 5 ccm flüss.  $\text{NH}_3$  gelöst und im kleinen Gefäß elektrolysiert (16 V., 0.02 A.). Gasentwicklung an beiden Elektroden. Die gelbe Lösung färbte sich an der Anode während der Elektrolyse dunkel. Nachdem der Strom einige Zeit eingeschaltet war, sah man an der Kathode haftende Gasbläschen in grüner Farbe leuchten (!). Das Leuchten hörte beim Abstellen des Stromes sofort auf. Nach Beendigung der Elektrolyse (7 Stdn.) haftete am Anodenblech eine geringe Menge einer braunen Substanz.

<sup>20)</sup> Das Elektrolyisiergefäß ist stark vergrößert gezeichnet.

Die Substanz wurde in  $\text{CHCl}_3$  gelöst. Die Lösung färbte sich bei Zusatz von Pyridin rot-violett.

Dieser Versuch ist noch mehrmals wiederholt worden, jedoch konnte das Leuchten an der Kathode nie mehr beobachtet werden.

Versuche in der großen Apparatur:

a) 2 g Cl-Phenanthrol, 40 ccm flüss.  $\text{NH}_3$ , 16 V., 0.02 A. Elektrolysen-Dauer 480 Min. — b) 1 g Cl-Phenanthrol, 40 ccm flüss.  $\text{NH}_3$ , 16 V., 0.013 A. Elektrolysen-Dauer 420 Min. — c) 1 g reinstes Cl-Phenanthrol (Schmp. 123°), 40 ccm flüss.  $\text{NH}_3$ , 4.2 V., 0.005 A. Elektrolysen-Dauer 15 Stdn. 15 Min. Die durchgegangene Strommenge wurde im Kupfer-Coulombmeter bestimmt [0.0628 g Cu entsprechend 22.1 ccm  $\text{H}_2$  (0°, 760 mm)].

Gasanalysen: Die bei der Elektrolyse entstandenen Gase wurden gleichzeitig und getrennt aufgefangen und im Orsat-Apparat analysiert.

	Kathodengas			Anodengas			
	a)	b)	c)	a)	b)	c)	
Gesamtmenge in ccm .	68.6	33.9	29.4	24.5	12.6	10.4	
$\text{O}_2$ .....	1.0	—	0.3	0.4	0.1	0.4	
$\text{H}_2$ .....	62.7	30.9	25.9	3.1	2.5	1.4	
$\text{N}_2$ .....	4.9	3.0	3.2	21.0	10.0	8.6	
Gesamt- $\text{H}_2$ .....	65.8	33.4	27.3	Gesamt- $\text{N}_2$ ..	21.0	12.5	9.0
Red. 0°, 760 mm .....	—	—	24.3 $\text{H}_2$	—	—	8.03 $\text{N}_2$	

Verhältnis  $\text{H}_2 : \text{N}_2 =$  a) 3.1 : 1. — b) 2.7 : 1. — c) 3.02 : 1.

Das Vorhandensein von  $\text{H}_2$  an der Anode und  $\text{N}_2$  an der Kathode ist auf Diffusion im Elektrolyten zurückzuführen. Bei der Berechnung des Stickstoff-Wertes wurde die dem Sauerstoff entsprechende Menge Stickstoff abgezogen ( $\text{Luft} : \text{N}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ ).

Zu Versuch c: Das in sehr geringer Menge entstehende Radikal (12 mg = ca. 1%)<sup>21)</sup> saß fest auf der Anode in Form von kleinen Drusen und zwar nur an ganz vereinzelt Stellen (besonders aktive Stellen im Pt?).

Oxydation von 9-Chlor-10-phenanthrol mit  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$  in flüssigem Ammoniak.

a) 0.5 g Cl-Phenanthrol wurden in flüss.  $\text{NH}_3$  bei  $-45^\circ$  gelöst. Dann wurde portionsweise fein pulverisiertes  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$  zugegeben. Nach kurzer Zeit fiel eine violett gefärbte Substanz aus. Nach 1 Stde. wurde das  $\text{NH}_3$  abgedampft und der Rückstand in Wasser gelöst. Die unlösliche violette Substanz wurde abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 0.2 g.

Bestimmung des Radikal-Gehaltes: 0.2507 g Hydrazobenzol in 100 ccm  $\text{CHCl}_3$ .

Einwage	Verbraucht Hydrazobenzol	Gehalt an Peroxyd
I. 0.0502 g	5.10 ccm	63%
II. 0.0513 g	5.85 ccm	72%
III. 0.0470 g	5.08 ccm	68.5%

b) Zusammensetzung der ausgefallenen Substanz: 0.5 g Cl-Phenanthrol wurden in flüss.  $\text{NH}_3$  gelöst. Hierzu wurde eine Lösung von

<sup>21)</sup> Festgestellt durch Titration mit Hydrazobenzol (Goldschmidt u. Steigerwald, l. c.).



$K_3FeCy_6$  in flüss.  $NH_3$  gegeben und 1 Stde. stehen gelassen. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit flüss.  $NH_3$  gut ausgewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute 0.136 g. Dann wurde mit  $CHCl_3$  ausgewaschen; dabei löste sich ein Teil violett, und auf dem Filter blieb eine weiße Substanz zurück. Ausbeute 0.105 g. Sie wurde durch die Berlinerblau-Reaktion als  $K_4FeCy_6$  identifiziert. Die im  $CHCl_3$  gelöste Substanz wurde wie oben bestimmt, durch Titration mit Hydrazobenzol-Lösung (0.2252 g in 100 ccm  $CHCl_3$ ).

Verbrauch an Hydrazobenzol: 5.6 ccm, entspr. 0.031 g Cl-Phenanthroxyl.  
Der Niederschlag besteht also aus 77%  $K_4FeCy_6$  und 23% Peroxyd.

c) Der gleiche Versuch wurde unter Luftausschluß so ausgeführt, daß ein sich entwickelndes Gas gemessen werden konnte. Es trat keine Entwicklung von Stickstoff und Wasserstoff auf.

#### Benzoessäure.

2 g Benzoessäure, 40 ccm flüss.  $NH_3$ , 16 V., 0.05 A. Elektrolysen-Dauer 180 Min

Gasanalyse	Kathodengas	Anodengas
Gesamtmenge in ccm.	62.9	21.2
$O_2$ .....	0.3	—
$H_2$ .....	59.4	2.2
$N_2$ .....	3.2	19.0
Gesamt- $H_2$ .....	61.6	Gesamt- $N_2$ 20.7

Verhältnis  $H_2 : N_2 = 2.98 : 1$ .

#### Salicylsäure.

a) 2 g Salicylsäure, 40 ccm flüss.  $NH_3$ , 16 V., 0.2 A. Elektrolysen-Dauer 75 Min. Im Kupfer-Coulombmeter abgeschieden 0.215 g Cu, entspr. 76.0 ccm  $H_2$  (0°, 760 mm).  
— b) 2 g Salicylsäure, 40 ccm flüss.  $NH_3$ , 4.2 V., 0.05 A. Elektrolysen-Dauer 4 Stdn. Im Kupfer-Coulombmeter abgeschieden 0.2231 g Cu, entspr. 78.2 ccm  $H_2$  (0°, 760 mm).

Gasanalysen: a) bei 17° und 753 mm, b) bei 20° und 758 mm.

	Kathodengas		Anodengas	
	a)	b)	a)	b)
Gesamtmenge in ccm.	89.6	84.1	29.2	26.9
$O_2$ .....	1.0	0.4	—	0.2
$H_2$ .....	84.4	80.5	0.4	0.4
$N_2$ .....	4.2	3.2	28.8	26.3
Gesamt- $H_2$ .....	84.8	80.9	Gesamt- $N_2$ 28.8	27.1
Red. 0°, 760 mm.....	77.3 $H_2$	73.7 $H_2$	26.2 $N_2$	24.7 $N_2$

Verhältnis  $H_2 : N_2 =$  a) 2.95 : 1, b) 2.98 : 1.

In den Elektrolysenprodukten konnte nur Salicylsäure festgestellt werden.

#### Zusätze an der Anode.

a) Cl-Phenanthrol: 2 g Salicylsäure, gelöst in 40 ccm flüss.  $NH_3$ . Zu dieser Lösung wurde auf der Anoden-Seite noch 1 g Cl-Phenanthrol zugegeben. 4.2 V., 0.05 A. Elektrolysen-Dauer 240 Min. Im Kupfer-Coulombmeter abgeschieden 0.2375 g Cu, entspr. 83.5 ccm  $H_2$  (0°, 760 mm).

Gasanalyse:	Kathodengas	Anodengas
Gesamtmenge in ccm.	95.5	30.4
O <sub>2</sub> .....	1.0	0.1
H <sub>2</sub> .....	90.1	0.6
N <sub>2</sub> .....	4.4	29.7
Gesamt-H <sub>2</sub> .....	90.7	Gesamt-N <sub>2</sub> 29.7
Red. 0°, 760 mm.....	81.1 H <sub>2</sub>	26.7 N <sub>2</sub>

Verhältnis H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 3.04:1.

b) *N*-Methyl-anilin: 1. 2 g Salicylsäure, 2 ccm Methyl-anilin, 40 ccm flüss. NH<sub>3</sub>, 16 V., 0.2 A. Elektrolysen-Dauer 90 Min. Im Kupfer-Coulombmeter abgeschieden 0.258 g Cu, entspr. 90.5 ccm H<sub>2</sub> (0°, 760 mm). — 2. 2 g Salicylsäure, 2 ccm Methyl-anilin, 40 ccm flüss. NH<sub>3</sub>, 3.7 V., 0.04 A. Elektrolysen-Dauer 300 Min. Im Kupfer-Coulombmeter abgeschieden 0.212 g Cu, entspr. 74.0 ccm H<sub>2</sub> (0°, 760 mm). — 3. 2 g Salicylsäure, 2 ccm Methyl-anilin, 40 ccm flüss. NH<sub>3</sub>, 4 V., 0.05 A. Elektrolysen-Dauer 205 Min. Im Kupfer-Coulombmeter abgeschieden 0.164 g Cu, entspr. 57.5 ccm H<sub>2</sub> (0°, 760 mm).

Gasanalysen: 1. bei 18.5° und 762 mm, 2. bei 20° und 742 mm, 3. bei 20° und 738 mm.

	Kathodengas			Anodengas		
	1)	2)	3)	1)	2)	3)
Gesamtmenge in ccm.	98.8	86.0	66.2	29.8	26.7	21.2
O <sub>2</sub> .....	0.6	1.2	0.8	0.4	0.3	—
H <sub>2</sub> .....	94.4	80.7	61.4	0.5	1.0	0.2
N <sub>2</sub> .....	3.8	4.1	4.0	28.9	25.4	21.0
Gesamt-H <sub>2</sub> .....	94.9	81.7	61.6	Gesamt-N <sub>2</sub> 29.0	23.5	21.8
Red. 0°, 760 mm.....	87.5	72.6	54.6	26.7	20.9	19.3

Verhältnis H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 1. 3.25:1, 2. 3.4:1, 3. 2.85:1.

### Präparative Aufarbeitung der Elektrolysenprodukte des *N*-Methyl-anilins:

2 g Salicylsäure, 5 ccm Methyl-anilin, 40 ccm flüss. NH<sub>3</sub>, 16 V., 0.2—0.3 A. Elektrolysen-Dauer 24 Stdn. Während der Elektrolyse wurde noch mehrmals Salicylsäure nachgegeben, da die Stromstärke stark gesunken war.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die Anoden-Flüssigkeit ausgegossen und das NH<sub>3</sub> abgedampft. Der Rückstand wurde mit Äther ausgezogen und die Äther-Lösung zur Entfernung etwa in Lösung gegangener Salicylsäure mit verd. NaOH ausgeschüttelt und getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers blieb ein braunes Öl zurück, das mit Wasserdampf behandelt wurde, um noch vorhandenes Methyl-anilin zu entfernen. Das bei der Wasserdampf-Destillation zurückgebliebene Öl wurde ausgeäthert und der mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknete Äther-Auszug verdampft. Das verbleibende dunkle Öl wurde mit Petroläther (Sdp. 30—50°) ausgezogen; dabei blieb eine schwarze, harzige Substanz zurück.

Der Petroläther-Auszug wurde eingedampft und das zurückbleibende dunkelgelbe Öl sofort der Hochvakuum-Destillation unterworfen. Man erhielt etwa 0.2 g eines gelben Öles; Sdp. 0.25: 130—132°. Erwärmt man einen Tropfen des Öles mit Eisessig, so wird die Lösung zuerst violett, dann blau und schließlich grün. Die Substanz ist identisch mit dem von Wieland und Fressel<sup>22)</sup> beschriebenen *N.N'*-Dimethyl-*N.N'*-diphenylhydrazin.

<sup>22)</sup> A. 392. 146 [1912].

In einem weiteren Versuch mit 7.5 ccm Methyl-anilin und 30 Stdn. Elektrolysen-Dauer wurden bei gleicher präparativer Aufarbeitung 0.33 g des gelben Öles erhalten; Sdp<sub>2</sub>. 146°.

1. 5.260 mg Sbst.: 15.24 mg CO<sub>2</sub>, 3.59 mg H<sub>2</sub>O. — 3.912 mg Sbst.: 0.441 ccm N (22°, 758 mm). — 2. 4.020 mg Sbst.: 11.65 mg CO<sub>2</sub>, 2.75 mg H<sub>2</sub>O. — 5.635 mg Sbst.: 0.666 ccm N (20°, 746 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 79.3, H 7.56, N 13.2.  
Gef. „ 79.01, 79.04, „ 7.64, 7.65, „ 13.01, 13.52.

### c) Hydrazobenzol.

1. 2 g Salicylsäure, 1 g Hydrazobenzol, 40 ccm flüss. NH<sub>3</sub>, 16 V., 0.2 A. Elektrolysen-Dauer 90 Min. Im Kupfer-Coulombmeter abgeschieden 0.2784 g Cu, entspr. 97.5 ccm H<sub>2</sub> (0°, 760 mm). — 2. 2 g Salicylsäure, 1 g Hydrazobenzol, 40 ccm flüss. NH<sub>3</sub>, 4 V., 0.04 A. Elektrolysen-Dauer 100 Min. Im Kupfer-Coulombmeter abgeschieden 0.1867 g Cu, entspr. 65.8 ccm H<sub>2</sub> (0°, 760 mm).

Gasanalysen: 1. bei 18° und 735.5 mm, 2. bei 19° und 754 mm.

	Kathodengas		Anodengas	
	1)	2)	1)	2)
Gesamtmenge in ccm	95.4	70.1	37.6	24.1
O <sub>2</sub> .....	0.6	0.7	0.4	0.1
H <sub>2</sub> .....	90.6	65.4	4.0	1.8
N <sub>2</sub> .....	4.2	4.0	33.2	22.2
Gesamt-H <sub>2</sub> .....	94.6	67.2	Gesamt-N <sub>2</sub>	33.4 23.0
Red. 0°, 760 mm .....	83.8 H <sub>2</sub>	60.9 H <sub>2</sub>	29.4 H <sub>2</sub>	20.85 N <sub>2</sub>

Verhältnis: H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 1. 2.85:1, 2. 2.92:1.

### Präparative Aufarbeitung der Elektrolysenprodukte des Hydrazobenzols:

2 g Salicylsäure, 1 g Hydrazobenzol, 40 ccm flüss. NH<sub>3</sub>, 16 V., 0.3 A. Elektrolysen-Dauer 27 Stdn.

Während der Elektrolyse wird die Anoden-Flüssigkeit dunkel, und es scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag aus. Die Kathoden-Flüssigkeit fluoresciert grünlich-gelb. Die Anoden-Flüssigkeit wurde nach Beendigung der Elektrolyse abgedampft, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen und filtriert, alles unter Stickstoff. Der Filter-Rückstand wurde getrocknet und mit wenig Ligroin kalt ausgezogen (unter N<sub>2</sub>). Die Lösung lieferte beim Eindampfen 0.8 g Azobenzol. Sdp. 66–67°.

Das im Ligroin unlösliche, braune Pulver (0.2 g) ist in Benzol, CH<sub>3</sub>OH, Aceton, Essigester, Benzoesäure-äthylester unlöslich. In Eisessig wenig löslich. Die Substanz enthält Pt (nachgewiesen als K-Salz der Pt-Chlorwasserstoffsäure). Wegen der Unlöslichkeit wurde die Substanz direkt analysiert.

5.311 mg Sbst.: 5.64 mg CO<sub>2</sub>, 2.00 mg H<sub>2</sub>O, unverbrennbarer Rückstand: 1.777 mg (Pt). — 4.900 mg Sbst.: 0.666 ccm N (21°, 741 mm), unverbrennbarer Rückstand: 1.639 mg (Pt).

Gef. C 28.97, H 4.21, N 15.7, Pt 33.0.

NH<sub>3</sub>-Bestimm. nach Kjeldahl: 0.0227 g Sbst.: 4.34 ccm n/20-HCl. — 0.0178 g Sbst.: 3.43 ccm n/20-HCl. — Gef. N 13.40, 13.43.

Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, 2(HO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.COO') = C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Pt?

Ber. C 29.4, H 4.93, N 14.85, Pt 34.1

In einem weiteren Versuch wurde eine Substanz erhalten, die folgende Werte ergab. C 32.95, H 4.35, N 15.72, Pt 30.4 und C 34.15, H 4.31, N 15.89, Pt 30.8.

d) Triphenyl-methan.

2 g Salicylsäure, 1 g Triphenyl-methan, 40 ccm flüss.  $\text{NH}_3$ , 16 V., 0.2 A. Elektrolysen-Dauer 26 Stdn.

Das Triphenyl-methan ist in flüss.  $\text{NH}_3$  nur sehr schwer löslich. Nach der Elektrolyse wurde die Anoden-Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Bei der Aufarbeitung erhielt man nur Triphenyl-methan.

**267. Wallace H. Carothers und Frank J. Van Natta: Über die angeblichen Isomerien bei cyclischen Oxalsäure-estern..**

[53. Mittel. aus der

Experimental Station of the E. I. du Pont de Nemours & Company.]

(Eingegangen am 11. April 1931.)

Äthylenoxalat (I) vom Schmp.  $143^{\circ}$  wurde zuerst von Bischoff und Walden<sup>1)</sup> durch Destillation des Reaktions-Produktes von Äthylenglykol auf Oxalsäure-monoäthylester dargestellt. Später erhielt Bischoff<sup>2)</sup> durch



Erhitzen von Glykol mit Oxalsäure-diäthylester ein weniger lösliches Äthylenoxalat vom Schmp.  $171-172^{\circ}$  und ein anderes, das bei  $149-150^{\circ}$  schmolz. Bei der Destillation gingen diese in die Form vom Schmp.  $143^{\circ}$  über. Außerdem beobachtete Bischoff, daß der Schmp. der  $143^{\circ}$ -Form sich beim Aufbewahren veränderte, und er vermutete, daß diese Veränderung von einer Polymerisation herrühre, doch gibt er nichts über vergleichende Mol.-Gew.-Bestimmungen an.

Adams und Weeks<sup>3)</sup> stellten Äthylenoxalat durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf Äthylenglykol her. Ihr Produkt schmolz bei  $153^{\circ}$ , und sie erklärten, daß es zweifelsohne dieselbe Verbindung wäre, die Bischoff erhielt, ohne jedoch zu erwähnen, daß Bischoff für das Äthylenoxalat mehrere Schmelzpunkte angegeben hatte, von denen keiner sehr nahe bei  $153^{\circ}$  liegt. Tilitschjew stellte dann ein Äthylenoxalat durch Erhitzen von Äthylenglykol mit Oxalsäure-dimethylester her<sup>4)</sup>. Sein umkrystallisiertes Produkt schmolz bei  $160-162^{\circ}$ . Beim Destillieren ging es in die Form vom Schmp.  $143^{\circ}$  über. Er hielt sein Produkt für identisch mit dem von Bischoff gewonnenen. In einer späteren Arbeit macht Tschitschibabin<sup>5)</sup> darauf aufmerksam, daß dem Äthylenoxalat mehrere Schmelzpunkte zugeschrieben worden sind, und er faßt diese Tatsache als weiteren Beweis für seine Theorie der Oxalsäure-Isomerie auf.

Die Beziehungen der verschiedenen Formen des Äthylenoxalats zueinander wurden in unserem Laboratorium zum erstenmal genau untersucht<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Bischoff u. Walden, B. 27, 2939 [1894].    <sup>2)</sup> Bischoff, B. 40, 2803 [1907].

<sup>3)</sup> Adams u. Weeks, Journ. Amer. chem. Soc. 38, 2518 [1916].

<sup>4)</sup> Tilitschjew, B. 56, 2218 [1923].

<sup>5)</sup> Tschitschibabin, Journ. prakt. Chem. [2] 120, 214 [1929].

<sup>6)</sup> Carothers, Arvin u. Dorrough, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3292 [1930].