

103. Viktor Wolf: Die elektrolytische Oxydation von Alkinolen

[Aus dem Chemischen Staatsinstitut der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 15. Februar 1954)

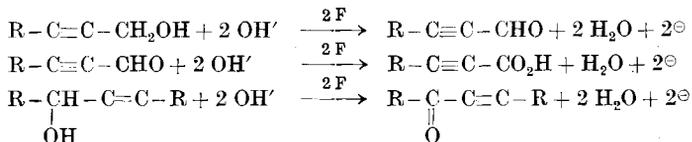
Die elektrolytische Oxydation von primären und sekundären Acetylenalkoholen führte in saurer Lösung zu Acetylen-carbonsäuren und Acetylenketonen. Die Reaktion wurde in Abhängigkeit von elektrochemischen Faktoren untersucht.

Zur Oxydation von Acetylenalkoholen zu den entsprechenden Carbonsäuren ist bisher nur Chromsäure nach der Methode von J. Heilbron, E. R. H. Jones und F. Sondheimer eingesetzt worden¹⁾. Die Ausbeuten lagen dabei zwischen 23–40%, obwohl H. Kleinfeller in analogen Fällen sehr viel bessere Ergebnisse hatte²⁾. Erst neuerdings wurde so das kürzeste Glied der Reihe, die Propiolsäure, in einer Ausb. von 78% d.Th. dargestellt³⁾.

Es erschien reizvoll, nach einer weiteren Oxydationsmethode gerade für die einfachen Homologen der α,β -Acetylenalkohole zu suchen. Dazu bot sich die elektrolytische Oxydation an, weil man das Oxydationspotential dabei durch verschiedene Faktoren in definierter Weise verändern kann⁴⁾.

Gesättigte Alkohole sind zum Teil mit sehr guten Ausbeuten auf solche Weise zu Carbonsäuren oxydiert worden⁵⁾, doch war die Prognose für die Anwendung auf Alkinole nicht günstig, denn B. L. Vanzetti⁶⁾ hatte gezeigt, daß Acetylendicarbonsäure bei der elektrolytischen Oxydation an Platinanoden mit einer Stromdichte von 0.5 Amp/cm² schon bei 7^o völlig zerstört wird.

Es zeigte sich nun, daß durch Oxydation in saurer Lösung an Bleidioxidanoden mit Stromdichten unter 0.1 Amp/cm² primäre Acetylenalkohole zu Carbonsäuren und sekundäre Acetylenalkohole zu Ketonen oxydiert werden können.



So wurden erhalten:

aus Propargylalkohol	16.3%	Propargylaldehyd
	und 76.1%	Propiolsäure
aus Butin-(2)-diol-(1.4)	74.8%	Acetylendicarbonsäure
aus Hexa-diin-(2.4)-diol-(1.6)	11.2%	Diacetylen-dicarbonsäure
aus Butin-(1)-ol-(3)	50%	Butin(1)-on-(3)

¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1949, 604.

²⁾ Angew. Chem. 64, 595 [1952], und Privatmitteilung, für die auch an dieser Stelle gedankt wird.

³⁾ V. Wolf, Chem. Ber. 86, 735 [1953].

⁴⁾ S. Swann jr., Technique of Organic Chemistry, Vol. II, 200, Interscience Publishers, New York, 1948.

⁵⁾ Fr. Fichter, Organische Elektrochemie, Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig, 1942, S. 88 u. ff.

⁶⁾ Gazz. chim. ital. 46, I, 50 [1916].

Die Bedeutung der hierfür notwendigen Bedingungen soll am Beispiel des Propargylalkohols erläutert werden.

Dieser wurde gewählt, weil bei der aus dem Butin-diol zu erwartenden Acetylendi-carbonsäure die Decarboxylierung das Bild verwirren könnte⁷⁾.

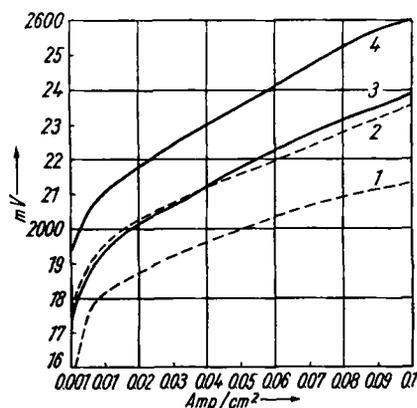
I. Der p_H -Wert des Anolyten

Für eine möglichst schonende Oxydation und auch im Hinblick auf die Beständigkeit der Acetylendicarbonsäure wäre es günstig gewesen, mit einer Eisen- oder Nickelanode in alkalischer Lösung zu arbeiten, denn bei 60° decarboxyliert die undissoziierte Säure etwa 40% rascher als ihr saures Alkalisalz^{8, 9)}. Die Zwischenprodukte der Elektrolyse, nämlich die Aldehyde aus den primären Alkoholen und die Ketone aus den sekundären Alkoholen, sind aber in wäßriger alkalischer Lösung unbeständig.

Es wurde deshalb in Schwefelsäure elektrolysiert. Ausbeuteverluste durch zu hohe Säurekonzentrationen traten nicht während der Elektrolyse, sondern bei der sich anschließenden Ätherextraktion auf, bei der das Extraktionsgut sich allmählich über Zimmertemperatur erwärmte.

II. Das Anodenpotential in Abhängigkeit von Anodenmaterial, Stromdichte, Temperatur und Depolarisator

Bei der Elektrolyse in saurer Lösung kommen praktisch nur Platinmetalle und Bleidioxidanoden in Frage. In Schwefelsäure stellten sich mit Platinanoden Potentiale ein, die mit den Werten der Literatur gut übereinstimmen¹⁰⁾.



Abbild. 1. Anodenpotentiale in 10-proz. Schwefelsäure bei 19.5°

- | | |
|----------------------------|----------------------------------|
| 1 Pt-Blech-Anoden, schwarz | 3 wie 1 mit 10% Propargylalkohol |
| 2 Pt-Blech-Anoden, blank | 4 wie 2 mit 10% Propargylalkohol |

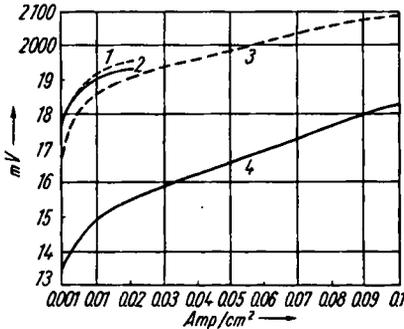
Die Verschiebung der Potentiale zu höheren Werten bei Zugabe eines als Depolarisator gedachten Alkohols ist bemerkenswert, da man den umgekehrten Effekt erwarten sollte. In jedem Fall trat von Anfang an Sauerstoffentwicklung auf.

⁷⁾ K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. **525**, 183 [1936].

⁸⁾ E. Tommila u. A. Kivinen, Suomen Kemistilehti (B) **24**, 46 [1951]; C. **1952**, 4116). ⁹⁾ M. S. Dudkin, J. allg. Chem. (russ.) **20**, 1729 [1950]; C. A. **45**, 2412 c.

¹⁰⁾ F. Förster, Elektrochemie wässriger Lösungen, J. A. Barth, Leipzig, 1922, S. 328.

Entsprechend wurde bei der Durchführung von Elektrolysen bei 100% Stromarbeit, also der zur Oxydation bis zur Säure erforderlichen Strommenge, mit beiden Anoden keine Propiolsäure gefunden. Die warme Lösung ließ zwar Aldehydgeruch erkennen, doch zeigte eine braune Verfärbung oxydativen Abbau des Propargylalkohols an.



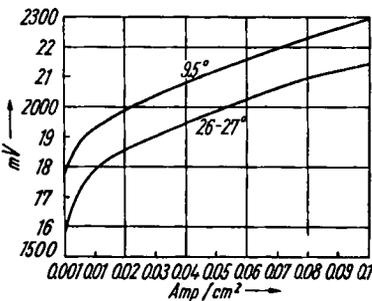
Abbild. 2. Anodenpotentiale bei verschiedenem Anodenmaterial in 10-proz. Schwefelsäure bei 20°

- 1 Pt-Netz
- 2 Pt-Netz + Propargylalkohol
- 3 Bleidioxyd
- 4 Bleidioxyd + Propargylalkohol

Die Wahl eines Platin-Netzes und des Bleidioxyds als Anodenmaterial führte zu den charakteristischen Potentialzügen des Bildes 2^{10a)}. Nach Zugabe des Alkohols trat beim Platin eine langsam zunehmende Depolarisation auf, welche beim Bleidioxyd über alle Stromdichten gleichmäßig stark ausgebildet war.

Bei den nun folgenden Elektrolysen traten die Potentialbeeinflussungen in ihrer Auswirkung klar zutage. Am Platin-Netz wurden bei 0.02 Amp/cm² 9.65% d.Th. und am Bleidioxyd bei 0.01 Amp/cm² 10.9% d.Th. Propiolsäure gewonnen. Dabei war im Verlauf der Elektrolyse an Bleidioxyd erst etwa nach 70% abgeleiteter Stromarbeit Sauerstoff entbunden worden. Beim Platin hatte schon von Beginn ab eine sich ständig steigernde Sauerstoffentwicklung stattgefunden.

Das Bleidioxyd mußte also – wie schon bei anderen Oxydationen beschrieben¹¹⁾ – einen Einfluß haben, der sich in einer Bevorzugung der Oxydation des Alkohols bis zur Säure äußerte. Zwei für das Anodenpotential wichtige Momente, die Temperatur und die Depolarisator-Konzentration, sind im Falle des Propargylalkohols ziemlich fest-



Abbild. 3. Anodenpotentiale in 15-proz. Schwefelsäure bei verschiedener Temperatur; Bleirohr mit Dioxyd-Belag

gelegt. An glattem Platin sinkt bei einer Temperatursteigerung das Potential beträchtlich^{11a)}.

^{10a)} l. c.¹⁰⁾, S. 811.

¹¹⁾ E. Müller u. A. Friedberger, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2655 [1902].

^{11a)} l. c.¹⁰⁾, S. 332.

Abbild. 3 zeigt die Verhältnisse am Bleidioxyd. Ein niedriges Potential wäre nur zu begrüßen gewesen, wenn nicht schon bei 25° eine erhebliche Zerstörung des Propargylaldehyds und der Propiolsäure eingetreten wäre. So brachte eine Elektrolyse bei 28° 30.5% d.Th. und unter den gleichen Bedingungen, aber bei 8–9°, 65.7% d.Th. an Propiolsäure.

Damit das Potential während der gesamten Elektrolyse möglichst niedrig bleibt, muß die Konzentration des Depolarisators an der Anode konstant gehalten werden. Das ist a) durch hohe Konzentration im Anolyten an sich, dann b) durch Rühren und c) auch durch Temperatursteigerung zu erreichen. Dabei gewährleistet die Bedingung a) die Konzentration an der Anode nur bei genügender Diffusionsfähigkeit des Depolarisators, während b) und c) neben der gleichen Wirkung auch die Abführung der gebildeten Endstufen und in geringem Betrage auch die Abführung von potentialsteigernden Gashäutchen besorgen.

Die Temperatursteigerung war nicht möglich und die Eigendiffusion des Propargylalkohols erwies sich als so erheblich, daß bei besten Bedingungen die Ausbeute ohne Rühren nur von 76.1 auf 73.2% d.Th. an Propiolsäure abfiel. Die Steigerung der Propargylalkohol-Konzentration hätte sich auf den elektrochemischen Vorgang nur günstig auswirken können. Doch zeigte es sich, daß bei Einsatz primärer Acetylenalkohole, die zu Säuren führen, die Konzentration nicht über 10% gesteigert werden durfte, ohne von Ausbeuteverlusten begleitet zu werden. Dagegen erlaubte der sekundäre Alkohol Butinol ohne weiteres eine Konzentration von 25%. Vorläufig ist dieser Befund nur so erklärbar, daß die gebildeten Säuren auch schon bei niedrigen Potentialen in Form ihrer Anionen z. Tl. einer elektrochemischen Reaktion, vielleicht der Kolbe-Reaktion, anheimfallen.

Bei gleicher Schwefelsäurekonzentration steigt mit der Propiolsäurekonzentration die Anzahl der in der Zeiteinheit zur Verfügung stehenden Propiolat-Ionen. Bei gleichem, nicht zu hohem Potential fällt aber das gebildete Keton für einen elektrochemischen Angriff aus.

III. Der Einfluß der Kathode

Es zeigte sich, daß die Propiolsäureausbeuten von der Einwirkungsmöglichkeit der Kathode merkbar abhingen. So ergab eine Oxydation mit Bleidioxidanode und Bleikathode überhaupt nur Spuren an Propiolsäure, während der gleiche Vorgang bei Zwischenschaltung eines Diaphragmas 14.0% d.Th. an Propiolsäure lieferte.

Dieses Ergebnis legte die Frage nach der Spezifität der Kathode nahe.

Tafel 1. Propiolsäure-Ausbeuten und Wasserstoffüberspannungen bei verschiedenem Kathodenmaterial

Metall	Überspannung in Volt	Propiolsäure in %	Temperatur
Blei	0.78	Spuren	25°
Messing	0.70 Zn 0.41 Cu	10.7	25°
Kupfer	0.41	36.4	8°
Nickel	0.29	41.6	8°
Platinblank	0.08	58.6	8°

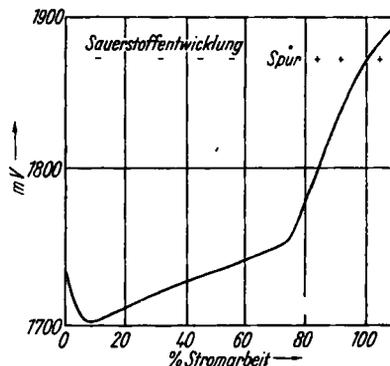
Aus Tafel I ersieht man, daß ohne Diaphragma mit steigendem Kathodenpotential^{11b)} die Einwirkung in Form einer Hydrierung eines der Reaktionsprodukte zunahm.

Die direkte Abhängigkeit der Reduktion an der Kathode von deren Potential trat hier wohl nur deshalb ein, weil es sich um eine Wasserstoffaddition handelte, während bei substituierenden Reduktionen meist katalytische Einflüsse einzelner Metalle zu erkennen sind¹²⁾. Offenbar war es nicht der Propargylalkohol, der hydriert wurde, sondern entweder der Propargylaldehyd oder die Propiolsäure. Während die Platinkathode fast frei von organischer Substanz blieb, fand man bei der Nickel- und Kupfer-Kathode regelrechte Polymerisathäutchen. Diese Polymerisate dürften vom Acrolein oder der Acrylsäure und nicht von Allylalkohol stammen.

IV. Der Verlauf der Reaktion

Bei allen Elektrolysen trat bald nach Beginn sehr stark und dann allmählich schwächer werdend der beißende Geruch eines Aldehyds auf.

Die anfangs stark zunehmende Depolarisation in Abbild. 4 bedeutet ein Vorherrschen des Schrittes Alkohol \rightarrow Aldehyd. Ist aber eine bestimmte Aldehydkonzentration erreicht, dann nimmt der Anteil der Oxydation Aldehyd \rightarrow Säure, die bei einem höheren Potential verläuft, langsam zu^{12a)}. Vom



Abbild. 4. Potentialverlauf bei der Elektrolyse von 9% Propargylalkohol in 15-proz. Schwefelsäure bei 8–9° und 0.03 Amp/cm²

Knickpunkt ab ist die Alkoholkonzentration und damit die Depolarisation zu gering, um die Entstehung gasförmigen Sauerstoffs zu verhindern und das Potential steigt wegen der Sauerstoffentwicklung schließlich in den Bereich des Bleidioxyds. Je größer das Depolarisationsvermögen des Aldehyds ist, um so geringer wird seine jeweilige Konzentration sein. Der leicht flüchtige Propargylaldehyd wurde durch einen Luftstrom laufend aus dem Anolyten entfernt¹³⁾ und in tiefgekühlten Fällen niedergeschlagen. Da die Kühltempe-

^{11b)} I. c.¹⁰⁾, S. 310.

¹²⁾ W. M. Beresowski u. W. S. Warkow, J. allg. Chem. (russ.) **23** (85), 100 [1953]; C. 1953, 6466.

^{12a)} I. c.¹⁰⁾, S. 875. ¹³⁾ F. Wille u. L. Saffer, Liebigs Ann. Chem. **568**, 34 [1950].

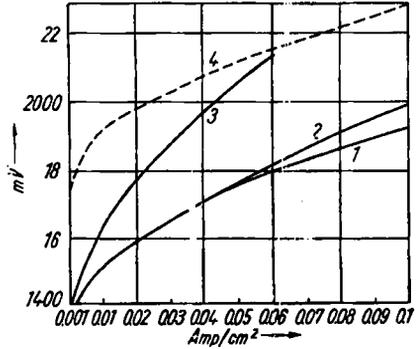
ratur und die Anordnung der Fallen es aber nicht erlaubte, den entstandenen Aldehyd quantitativ zu kondensieren, erwies sich die scheinbare Abhängigkeit der Aldehydausbeute von der Stromdichte als Täuschung. Zwar stieg die Ausbeute mit verminderter Stromdichte, aber in Wirklichkeit bedeutete das eine Ausdehnung der 100-proz. Stromarbeit auf längere Zeit und damit geringere Aldehydbildung pro Zeiteinheit bei Abführung durch den gleichen Luftstrom, so daß die Weiteroxydation zur Säure weniger zum Zuge kam.

Die Gewinnung des Aldehyds war nicht eine Frage der chemischen Reaktion, sondern der Abtrennung auf Grund physikalischer Eigenschaften. Hinsichtlich der Oxydation bis zur Propiolsäure hatte dieses zur Folge, daß der Anodenraum abgedeckt und mit Rückflußkühler versehen wurde. Dadurch stieg sogar bei 25° die Ausbeute von 13.2% auf 40.8% d.Th. an.

V. Der Einfluß der Stromdichte

Nun konnte die für das Anodenpotential noch verbleibende Variable, die Stromdichte, untersucht werden. Abbild. 5 zeigt, daß Propargylalkohol und Butindiol über alle Stromdichten etwa gleichmäßig stark depolarisierten, während diese Wirkung bei dem sekundären Butinol nur bei kleinen Stromdichten vorhanden war und die Potentiale sich schnell denen des Metalloxyds näherten.

Tafel 2 zeigt die Abhängigkeit der Ausbeuten an Endprodukten von den jeweils über die ganze Elektrolyse eingehaltenen Stromdichten.



Abbild. 5. Anodenpotentiale bei verschiedener Stromdichte in 15-proz. Schwefelsäure bei 8–9°

- 1 mit 6% Butin-(2)-diol-(1.4)
- 2 mit 9% Propargylalkohol
- 3 mit 7% Butin-(1)-ol-(3)
- 4 ohne Depolarisator

Tafel 2. Einfluß der Stromdichte bei 100% Stromarbeit. Temperatur 8–9°; mit Diaphragma und Bleidioxidanoden

Stromdichte Amp/cm ²	% Propiolsäure	% Acetylen- dicarbonsäure	% Butin-(1)- on-(3)
0.005	65.7	—	30.2
0.01	70.3	69.3	37.0
0.02	70.7	70.6	—
0.03	71.7	74.8	40.8
0.04	70.2	69.1	—
0.05	69.9	69.2	36.1
0.06	71.2	69.7	—
0.07	—	—	—
0.08	70.0	50.0	—
0.09	—	—	—
0.10	67.4	—	—

Das heißt:

a) Bei den primären Alkoholen bestimmte die Oxydation Alkohol → Säure das Potential sogar bis in das Gebiet hoher Stromdichten. Vermutlich depo-

larisierte das Butindiol wegen der zwei primären Alkoholgruppen stärker als der Propargylalkohol und senkte bei hohen Stromdichten das Potential stärker als dieser. Eine Folgeraktion lief bei allen Potentialen neben der Hauptreaktion einher und trat bei den durch Stromdichtesteigerung erhöhten Potentialen stärker hervor; denn die Ausbeuten an Säuren blieben über ein großes Potentialgebiet sehr hoch, doch sanken die Acetylendicarbonsäure-Ausbeuten zuerst ab. Das liegt daran, daß sowohl die undissoziierte Acetylen-dicarbon-säure als auch ihr saures Anion (die unter sich ja unterschiedlich schnell zerfallen) leichter decarboxyliert werden als die Propiolsäure oder deren Anion. In genauer Ergänzung zu diesen Befunden sei daran erinnert, daß die für solche Ausbeuten höchstzulässige Konzentration an Propargylalkohol 10% und für Butindiol 6% betrug. Die oben ausgesprochene Vermutung, daß dieses in direktem Verhältnis zur Konzentration an Propiolat- bzw. Acetylen-dicarbon-säure-ionen steht, findet so eine starke Stütze. Ein elektrochemischer Angriff über den ganzen Potentialbereich an den sich ausbildenden Anionen nach der Decarboxylierung oder an den Säureionen unter Decarboxylierung¹⁴⁾ könnte alle Befunde erklären.

b) Der sekundäre Alkohol konnte mit seinem Oxydationsschritt zum Keton nur in niedrigen Potentialbereichen das Potential heruntersetzen. Mit steigender Stromdichte näherte sich das Potential dem der nicht depolarisierten Anode. Bei solchen Potentialen wurde das Keton aber in einer noch nicht bekannten Folgereaktion oxydativ abgebaut, was schon bei verhältnismäßig geringen Stromdichten am Absinken der Ketonausbeuten erkennbar war. Wurde aber ein günstiges Potential eingehalten, so konnte bei bester Ausbeute die Butinol-Konzentration ohne weiteres auf 25% gesteigert werden.

Daß bei Stromdichten unter 0.01 Amp/cm² bei allen Substanzen die Ausbeuten abfielen, hat seinen Grund sicher nicht in einer elektrochemischen Reaktion, sondern darin, daß dabei die empfindlichen Endprodukte ungleich längeren Verweilzeiten im Anolyten ausgesetzt waren.

Herrn Prof. Dr. Schlubach danke ich für die wohlwollende Unterstützung, die mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht hat, und Herrn Prof. Dr. Dr. Reppe, BASF Ludwigshafen, und den Nordmark-Werken, Hamburg, für die freundliche Überlassung von Ausgangsubstanzen und Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Potentialmessungen. Sämtliche Potentiale wurden über einen Elektrolytheber mit gesättigter Kaliumchlorid-Lösung gegen eine Kalomel-Elektrode mit gesättigtem Kaliumchlorid gemessen, so daß $E_{\text{Wasserstoff}} = 0.249 \text{ Volt} + E_{\text{Kalomel}}$ ist.

Propiolsäure: In einem rechteckigen Elektrolysengefäß wird der Anodenraum vom Kathodenraum durch eine Tonplatte als Diaphragma getrennt. Die zur Abdeckung der Elektrodenräume aufgelegte Spiegelglasscheibe ist durchbohrt und trägt über dem Kathodenraum einen Rückfußkühler, durch den die Zuleitung zu einer Kupferblech-kathode 8×16 cm führt, und über dem Anodenraum einen weiteren Rückfußkühler, durch den der Schaft eines Rührers geführt wird. Außerdem treten durch die Abdeckung des Anodenraums die Enden eines als Anode dienenden Bleirohres von 8×10 mm aus. Das Bleirohr taucht mit 63.5 cm Länge, in flachen Windungen gelegt, d. h. mit 1.0 dm² wirk-samer Oberfläche, in die Anodenflüssigkeit ein.

¹⁴⁾ St. Goldschmidt, W. Leicher u. K. Haas, Liebigs Ann. Chem. 577, 158 [1952].

Im Anodenraum befinden sich 50 g 96-proz. Propargylalkohol, 550 g 15-proz. Schwefelsäure und im Kathodenraum 15-proz. Schwefelsäure. Die Rückflußkühler und die Anode werden von Wasser durchströmt, so daß im Anodenraum während der Elektrolyse eine Temperatur von 8.5–9° gehalten wird. Unter ständigem Rühren wird ein Strom von 4.0 Amp. bei 3.2 Volt Klemmenspannung 26.9 Stdn. durchgeleitet, was 107.6 Amp.-Stdn. = 112.5% d.Th. an Stromarbeit entspricht. Nach wenigen Minuten ist die Anode von einer Oxydschicht schwarzbraun überzogen. Gegen Ende der Elektrolyse nimmt die Entwicklung von Sauerstoff langsam zu.

Die Anodenflüssigkeit wird filtriert, mit Kochsalz ausgesalzen und 22 Stdn. bei Zimmertemperatur mit Äther extrahiert. Der Extrakt wird über Calciumchlorid getrocknet und der Äther bei Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand wird i.Vak. destilliert und ergibt 53.25 g einer 89.3-proz. Propiolsäure, d. h. 47.6 g einer 100-proz. Säure (76.1% d.Theorie). Die Stromausbeute beträgt 67.5%.

Propargylaldehyd: Wie bei 2., doch ist statt der Rückflußkühler auf dem Anodenraum ein Winkelstück eingesetzt, das den Durchtritt einer Kapillare und das Absaugen von Gas gestattet. Anoden- und Kathodenraum stehen über den oberen Rand des Diaphragmas in Verbindung, so daß alle entwickelten Gase und durch die Kapillare eingesaugte Luft abgeführt werden.

Vakuum: 20 Torr. Die abgesaugten Gase werden durch 3 auf –78° gekühlte Fallen geleitet.

Anodenraum: 25 g 96-proz. Propargylalkohol, 550 g 15-proz. Schwefelsäure. Temperatur: 8–9°. Stromdichte: 0.05 Amp/cm² = 0.5 Amp. Dauer: 47 Stdn. 45 Min. = 100% Stromarbeit.

Der Inhalt der Fallen wird bei Normaldruck über eine Widmer-Spirale fraktioniert und ergibt 3.5 g mit Sdp. 53–58° (16.3% d.Th.). Ein Verlust durch die Erhitzung beim Destillieren ist weder durch Stickstoffatmosphäre noch durch Abtrennen der bei 0° in 2 Schichten vorliegenden Aldehyd/Wasser-Mischung möglich. Propargylaldehyd-dinitrophenylhydrazon, Schmp. 122.5–123.5°; gelb.

$C_9H_6O_4N_4$ (234.1) Ber. C 46.22 H 2.56 N 23.95 Gef. C 46.00 H 2.63 N 23.78

Acetyldicarbonensäure: Wie bei 2.; Anodenraum: 25 g Butin-(2)-diol-(1.4), in 510 g Wasser gelöst, und 90 g konz. Schwefelsäure. 3.0 Amp = 0.03 Amp/cm² Stromdichte. 79.75 Amp.-Stdn. = 110% d.Th. Stromarbeit. Nach 8stdg. Ätherextraktion wird der über Calciumchlorid getrocknete Extrakt i.Vak. vom Äther befreit; es hinterbleiben 25.75 g eines hellbraunen Pulvers mit 94.75% Säuregehalt, d. h. 24.4 g einer 100-proz. Säure (73.9% d.Th.); Schmp. des Rohproduktes 169–174° (Zers.).

Diacetylen-dicarbonensäure: Wie bei 2.; Anodenraum: 10 g Hexa-diin-(2.4)-diol-(1.6) in 500 g 3-proz. Schwefelsäure. Die Apparatur wurde mit schwarzem Papier umkleidet. 1.0 Amp = 0.01 Amp/cm² Stromdichte. 19.5 Amp.-Stdn. = 100% Stromarbeit. Nach 5stdg. Ätherextraktion wurde der vor Licht geschützte Extrakt zweimal mit wenig Wasser gewaschen und über Calciumchlorid im Kühlschrank getrocknet.

Nach Filtration wurde das rote Filtrat mit etwa der 5fachen Menge Petroläther versetzt, wobei das Polymerisat ausfiel. Vom Polymerisat wurde dekantiert und die Lösung mit Petroläther auf das 5fache verdünnt. Im Kühlschrank kristallisiert die Säure in anfangs rein weißen, dann trotz Kühlung und Dunkelheit sich bis grau-rot verfärbenden Kristallen aus. 1.333 g Diacetylen-dicarbonensäure + 2 H₂O mit 96.8% Dihydrat-Gehalt (8.15% d.Th.). Die Kristalle dunkeln bei 95–100° und zersetzen sich ohne Explosion, ab 150° bilden sich Nebel.

$C_8H_6O_6$ (174.0) Ber. C 41.35 H 3.45 Gef. C 41.87 H 3.56

A. v. Bayer¹⁵⁾ fand ein Monohydrat, J. D. Dunitz und J. M. Robertson¹⁶⁾ konnten dieses aber nicht bestätigen, sondern erhielten nach der Bayerschen Vorschrift nur ein Dihydrat.

Aus dem Filtrat erhält man nach starkem Einengen und Fällen mit Petroläther weitere 0.531 g eines 91-proz. Dihydrats = 0.483 g 100-proz. Dihydrat (3.05% d.Th.).

¹⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 674 [1885].

¹⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 1947 1145

Butin-(1)-on-(3): Wie bei 2.; Anodenraum: 35 g Butin-(1)-ol-(3) und 500 g 7-proz. Schwefelsäure. 3.0 Amp = 0.03 Amp/cm² Stromdichte. 8 Amp.-Std., 57 Min. = 100% d.Th. an Stromarbeit. Nach 10stdg. Ätherextraktion wird der Extrakt über Calciumchlorid getrocknet. Die Lösung wird über eine Widmer-Spirale fraktioniert. 17.05 g (50.0% d.Th.) vom Sdp. 83.5–86°. Im Gegensatz zu den Angaben des Brit. Pat. 595738 (Rhône-Poulenc)¹⁷⁾ ist das Keton stabil und monatelang bei Zimmertemperatur haltbar.

104. Bruno Emmert und Alfons Holz: Synthesen unter dem dehydrierenden Einfluß elementaren Schwefels, II. Mittel.*): Die Einwirkung von Schwefel auf ein Gemisch methylierter Heterocyclen mit aromatischen Aminen oder Nitro-Verbindungen

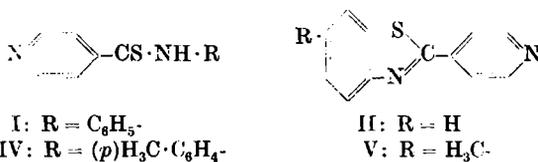
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg]

(Eingegangen am 22. Februar 1954)

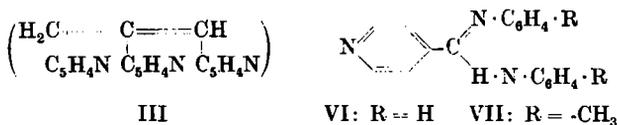
In Erweiterung einer von B. Emmert und M. Groll angegebenen Reaktion wird gezeigt, daß bei Einwirkung von Schwefel auf ein Gemisch von methylierten Heterocyclen mit aromatischen Aminen oder Nitro-Verbindungen bisher unbekannte Thioamide, Benzthiazole und Diaryl-amidine entstehen, und zwar einzeln oder nebeneinander.

Wie B. Emmert und M. Groll*) vor einiger Zeit berichteten, bilden sich beim Kochen eines Gemisches von α -Picolin und aromatischen Nitro-Verbindungen oder Aminen mit Schwefel Thiopicolinsäure-arylamide, in manchen Fällen daneben auch 2-[α -Pyridyl]-benzthiazole.

Wir dehnten die neue Reaktion zunächst auf γ -Picolin aus. Bei längerem Kochen dieser Substanz mit Anilin und Schwefel erhielten wir entsprechend Thio-isonicotinsäure-anilid (I) und 2-[γ -Pyridyl]-benzthiazol (II), außerdem



aber in bedeutender Menge eine neuartige schwefelfreie Substanz vom Schmp. 191–192°, die durch ihre relative Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln leicht abzutrennen war. Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmung ergaben die Summenformel C₁₈H₁₅N₃. Danach konnte die Verbindung aus drei



¹⁷⁾ C. A. 42, 3439 c.

*) I. Mittel.: Chem. Ber. 86, 208 [1953].