

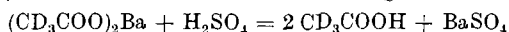
29. Über die *Kolbe'sche* elektrochemische Synthese in Deuteriumoxyd

von H. Erlenmeyer und W. Schoenauer.

(11. II. 37.)

Die CH_3 -Gruppe der Essigsäure bzw. der Acetate erweist sich in Austauschversuchen mit Deuteriumoxyd bei kurzer Versuchsdauer als austauschbeständig¹⁾.

W. F. K. Wynne-Jones²⁾ beobachtete jedoch bei Natriumacetat, in Deuteriumoxyd gelöst, dass im Verlauf längerer Zeiten ein Austausch eintritt. A. Dadiou und W. Engler³⁾ erhielten ebenfalls bei einem Versuch, in dem nach der Gleichung:



die Säure CD_3COOH gewonnen werden sollte, durch Austausch fast reine CH_3COOH -Säure. Wir selbst haben in Versuchen, über die später noch berichtet werden soll, bei Kaliumacetat, in Deuteriumoxyd gelöst, nach 7 Tagen auf Grund der Isotopenanalyse⁴⁾ des isolierten Kaliumacetats einen Austausch von $t = 0,2482$ festgestellt. Alle diese Befunde deuten darauf hin, dass unter gewissen Bedingungen die Wasserstoff-Atome der CH_3 -Gruppe der Essigsäure doch austauschen.

Es erschien uns daher interessant, zu erfahren, ob bei der *Kolbe'schen* elektrochemischen Synthese von Äthan aus Kaliumacetat die Wasserstoffatome des Acetations, des Zwischenproduktes der Synthese oder des Äthans bei Verwendung von Deuteriumoxyd als Lösungsmittel austauschen. Der Reaktionsmechanismus der Synthese lässt sich auf Grund der umfassenden Untersuchungen von F. Fichter⁵⁾ und seinen Schülern am besten durch die Annahme einer intermediären Bildung des Di-acetyl-peroxyds verstehen: Die Befunde von S. Glasstone und A. Hickling⁶⁾ über die *Kolbe'sche* Synthese in Äthylenglycol als Lösungsmittel stützen diese Formulierung des Reaktionsmechanismus aufs beste. Hingegen ist es so gut wie unbekannt, in welchem unmittelbaren Reaktionsmilieu sich die Synthese an der Elektrode vollzieht und wie weit diese Verhältnisse darüber entscheiden, mit welchen Säuren sich die *Kolbe'sche* Synthese ausführen lässt.

¹⁾ K. F. Bonhoeffer, Z. El. Ch. **40**, 469 (1934).

²⁾ Chem. Rev. **17**, 122 (1935).

³⁾ Naturwiss. **24**, 318 (1936).

⁴⁾ H. Erlenmeyer und Hans Gärtner, Helv. **19**, 129 (1936).

⁵⁾ Zusammenfassung siehe Bl. [5] **1**, 1585 (1934).

⁶⁾ Soc. **1936**, 820.

Experimenteller Teil.

In Vorversuchen überzeugten wir uns mit Hilfe von Gasanalysen, unter welchen Bedingungen bei der von uns gewählten Apparatur die Kolbe'sche Synthese reines Äthan liefert.

In weiteren Versuchen wurden zur Messung die Anodengase getrocknet und mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd von Kohlendioxyd befreit. Das wiederum getrocknete und mit Sauerstoff vermischte Äthangas wurde sodann an glühendem Platin in einer *Drehschmidt'schen* Kapillare verbrannt. Aus den Verbrennungsgasen wurde das entstandene Wasser ausgefroren und das entstandene Kohlendioxyd in einem Absorptionsgefäß mit Kalilauge aufgefangen. Durch Wägung wurden die gebildeten Mengen von Wasser und Kohlendioxyd ermittelt.

Wir fanden in Kontrollversuchen bei einer Elektrolyse von Kaliumacetat in Wasser:

1.	0,2329 g CO ₂	0,1425 g H ₂ O
	CO ₂ :H ₂ O	Ber. 1,630 Gef. 1,634.
2.	0,3169 g CO ₂	0,2338 g H ₂ O
	CO ₂ :H ₂ O	Ber. 1,630 Gef. 1,621.

Für den Versuch in Deuteriumoxyd (99,7%) wurde das bei der Verbrennung von Äthan gebildete Wasser mit Standardwasser verdünnt und durch Dichtemessung der Deuteriumgehalt in genau der gleichen Weise bestimmt, wie wir es für die Isotopenanalyse angegeben haben.

Wir fanden

0,3190 g CO ₂ ,	0,1946 g H ₂ O
CO ₂ :H ₂ O	Ber. 1,630 Gef. 1,639.

Die 0,1946 g H₂O enthielten auf Grund der Dichtebestimmung 0,000299 g D₂O entsprechend einem $x = 0,00831$. Das bedeutet, das verbrannte Äthan hatte die Isotopenformel C₂H_{5,992}D_{0,008}. Der Deuteriumgehalt ist demnach sehr gering, und man ersieht aus der Formel, dass es zu einer Bildung von aktiven Wasserstoffatomen während der Äthansynthese nicht gekommen ist. Der geringe Gehalt an Deuterium dürfte dem erwähnten sehr langsamen Austausch der Wasserstoffatome des Acetations entsprechen.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.