

46. Die Elektrolyse der γ, δ - und der β, γ -Hexensäure

von Fr. Fichter und Theodor Holbro¹⁾.

(1. II. 37.)

1. Einleitung.

*Julius Petersen*²⁾ hat festgestellt, dass bei der Elektrolyse der niedrig-molekularen, α, β -ungesättigten Fettsäuren (Acrylsäure, Crotonsäure) keine *Kolbe*'sche Synthese eintritt, während andererseits bei ι, κ -Undecylensäure (Undecen-(1)-säure-(11)) und bei Ölsäure (Octadecen-(9)-säure(1)), bei denen die Doppelbindung weit von der Carboxylgruppe entfernt liegt, die elektrochemische Kohlenwasserstoffsynthese mit gleich guter Ausbeute verläuft wie bei den gesättigten Fettsäuren.

Neuere Versuche von *P. Karrer* und *M. Stoll*³⁾ mit den Ester-säuren der Fumarsäure und Muconsäure führen zum Schluss, dass auch die mit der *Kolbe*'schen Synthese nahe verwandte *Brown-Walker*'sche Synthese⁴⁾ mit den Halbestern α, β -ungesättigter zwei-basischer Säuren nicht durchführbar ist.

Es erhob sich damit die Frage, ob die Nachbarschaft der Doppelbindung zur Carboxylgruppe massgebend ist für den Misserfolg der Elektrosynthese bei ungesättigten Säuren. Wir haben darum zwei ungesättigte Säuren mit etwas weiter zurückliegender Doppelbindung der Elektrolyse unterworfen, nämlich die γ, δ -Hexensäure (Hexen-(2)-säure-(6)) und die β, γ -Hexensäure (Hexen-(3)-säure-(6)).

A. γ, δ -Hexensäure.

2. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Acetoglutarsäure-ester (I), gewonnen nach *W. H. Perkin jr.* und *J. I. Simonsen*⁵⁾ durch Einwirkung von Natrium-acetessigester auf β -Jodpropionsäure-ester in der Kälte, Sdp. _{11 mm} 150—151°, wurde nach *F. Fichter*⁶⁾ in alkoholisch-wässriger Lösung mit Natriumamalgam reduziert. Versuche mit nach *R. Willstätter*⁷⁾ dargestelltem reinstem Natriumamalgam ergaben keine Verbesserung der Ausbeute; die elektrochemische Reduktion an einer Quecksilberkathode verlief weniger vorteilhaft wegen Verlusten durch Nebenreaktionen und durch Diffusion in den Anodenraum.

¹⁾ Auszug aus dem I. Teil der Diss. *Th. Holbro*, Basel 1937.

²⁾ Z. El. Ch. **18**, 710 (1912).

³⁾ Helv. **14**, 1189 (1931).

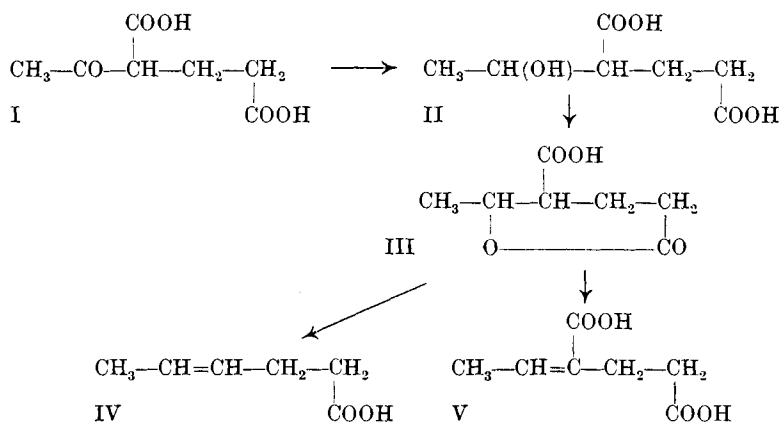
⁴⁾ Dass die Salze der Mono-ester von Fumarsäure, Maleinsäure, Citraconsäure und Allyl-malonsäure zu dieser Synthese unfähig sind, haben schon *A. Crum Brown* und *J. Walker* festgestellt, A. **274**, 66 (1893).

⁵⁾ Soc. **91**, 1740 (1907).

⁶⁾ B. **29**, 2367 (1896).

⁷⁾ B. **61**, 871 (1928).

Die Reduktionsflüssigkeit wurde eingeengt, mit konz. Salzsäure stark angesäuert und im Extraktionsapparat mit Äther erschöpft. Das so gewonnene syrupöse Gemisch von 3-Methylsäure-hexanol-(2)-säure-(6) = α -[α -Oxyäthyl]-glutarsäure II und ihrem Lacton, der δ -Caprolacton- γ -carbonsäure III (Ausbeute 35 g aus 50 g Acetoglutarsäure-ester) wurde ohne weitere Reinigung der Destillation unterworfen:



Das Destillat wurde mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert und mit Äther von färbenden Verunreinigungen befreit; hierauf wurde mit Schwefelsäure kräftig angesäuert, mit Wasserdampf destilliert (wobei die Äthyliden-glutarsäure V zurückbleibt) und aus dem sauren Destillat das Bariumsalz der γ, δ -Hexensäure IV gewonnen, aus dem schliesslich die Säure selbst freigemacht wurde; Sdp. 206–207°. Ausbeute 3 g aus 10 g des Gemisches von II und III, oder ca. 10 g aus 50 g Acetoglutarsäure-ester.

3. Elektrolyse der γ, δ -Hexensäure (IV).

a) Kohlendioxydbestimmungen. Zur Beurteilung des Verlaufs der Elektrolyse organischer Säuren bzw. ihrer Salze ist die Messung des entwickelten Kohlendioxyds am besten geeignet.

Zu diesem Zweck kam eine Lösung des Kaliumsalzes der γ, δ -Hexensäure, die mit überschüssiger γ, δ -Hexensäure angesäuert war, in ein Reagenzglas mit seitlichem Ansatzrohr, das eine zentrale Platinanode von 2,21 cm² Gesamtoberfläche und eine an der Wand anliegende Platindrahtspirale als Kathode enthielt. Im Stopfen steckte fernern ein Tropftrichterchen, dessen Röhre bis auf den Boden herabreichte; der ganze Apparat wurde in Eiswasser gekühlt. Die durch das Seitenrohr entweichenden Gase durchstrichen eine leere Waschflasche zum Zurückhalten von Tröpfchen, hierauf ein Calciumchloridrohr, zwei gewogene Natronkalkröhrchen, und noch ein Calciumchloridrohr. Der Elektrolysierapparat war mit einem Kupfercoulombmeter in Serie geschaltet. Nach Schluss jeder Elektrolyse wurde die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und durch einen kohlendioxydfreien Luftstrom während anderthalb Stunden die letzten Reste von Kohlendioxyd ausgewaschen.

Es ergibt sich also, wie zu erwarten war, dass hohe Konzentration und hohe Stromdichte die günstigsten Bedingungen bieten; allein die Vorteile werden teilweise wettgemacht durch den Nachteil des durch die eintretende Erwärmung namentlich bei höherer Konzentration immer stärker werdenden Schäumens, so dass wir für die

Hauptversuche die Konzentration nicht über 25% und die Stromdichte nicht über 0,2 Amp./cm² steigern durften.

Tabelle 1.

Dauer in Min.	Coulombmeter g Cu	Amp.-Min.	Stromdichte Amp./cm ²	Konz. der Kaliumsalzlösung	CO ₂ g	CO ₂ -Ausbeute, bezogen auf die Kolbe'sche Synthese
180	0,752	38,0	0,096	20%	0,264	25,4%
120	0,586	29,6	0,112	20%	0,199	24,5%
55	0,467	23,6	0,194	20%	0,196	30,3%
60	0,488	24,7	0,186	30%	0,200	29,6%
60	0,545	27,6	0,208	25%	0,219	29,0%
45	0,561	28,4	0,285	25%	0,300	38,6%

b) Hauptversuche. Eine erste Serie wurde mit 40,8 g, eine zweite mit 64,1 g γ, δ -Hexensäure durchgeführt.

Ein weites, starkwandiges Reagenzglas mit Seitenrohr trug im Stopfen die beiden Platinelektroden von je 10,62 cm² einseitiger Oberfläche, und zur inneren Kühlung ein Glas-U-rohr, das von eiskaltem Wasser durchflossen war; von aussen wurde ebenfalls mit Eiswasser gekühlt. Zur Füllung und zur Entnahme von Proben diente ein Tropftrichterchen mit bis zum Boden reichendem Rohr. Die entweichenden Gase gingen zunächst durch eine kleine leere Waschflasche und dann durch ein zuerst senkrecht nach unten und dann schräg nach aufwärts gerichtetes, mit Glasperlen gefülltes und mit einer Lösung von Brom in Kaliumbromid beschicktes Rohr, das in der Nähe der oberen Mündung einen aufgesetzten Tropftrichter, und an der tiefsten Stelle einen Glashahn trug. Die am oberen Ende entweichenden Gase strichen noch durch eine Waschflasche mit Brom in Kaliumbromidlösung und durch eine zweite mit Natronlauge.

Der Elektrolyt bestand aus einer Lösung von 15 g γ, δ -Hexensäure, 7,37 g Kaliumhydroxyd und 57,6 cm³ Wasser, der 5 g freie Hexensäure zugesetzt wurden. Das Gesamtvolumen betrug dann 76,2 cm³, die Lösung war somit 1,72-n. an Kalium- γ, δ -hexenat und 0,57-n. an freier γ, δ -Hexensäure, oder in Gewichtsprozent 25-proz. an Kaliumhexenat. Jeweils nach Verbrauch der freien Hexensäure wurde unterbrochen, das Neutralöl abgehoben und der Elektrolyt von neuem mit 5 g γ, δ -Hexensäure versetzt. Während der Elektrolyse wurde durch einen durch den Tropftrichter eingeführten Kohlendioxidstrom gerührt. Die anodische Stromdichte betrug 0,19 Amp./cm² bei der ersten, 0,187 Amp./cm² bei der zweiten Versuchsreihe.

4. Die Produkte.

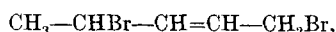
α) In dem mit Brom in Kaliumbromidlösung beschickten Absorptionsrohr sammelte sich ein schweres, durch Brom braungefärbtes Öl an, das nach Reinigung bei der Destillation folgende Fraktionen ergab:

Fraktion I: Sdp._{13 mm} 59—61°, 1,56 g
Fraktion II: Sdp._{0,05 mm} 95—100°, 2,67 g

I. Fraktion:

0,1989; 0,2491 g Subst. gaben 0,3269; 0,4089 g AgBr
C₅H₈Br₂ Ber. Br 70,14% Gef. Br 69,94; 69,85%

Analyse und Siedepunkt (die Siedepunkte isomerer Verbindungen liegen zwischen 60 und 70° bei ca. 12 mm Druck) beweisen das Vorliegen eines Penten-dibromides, wahrscheinlich des 1,4-Dibrompentens-(2)



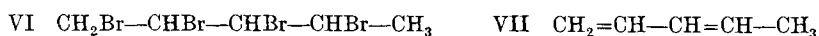
entstanden durch 1,4-Addition von Brom an Piperylen VII.

II. Fraktion:

Das gelbe Öl erstarrte teilweise zu schmutzig weissen Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther weisse Prismen von campherartigem Geruch bildeten. Smp. 114°.

33,52 mg Subst. gaben 65,01 mg AgBr
 $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_4$ Ber. Br 82,44 Gef. Br 82,52%

Analyse und Schmelzpunkt beweisen, dass 1,2,3,4-Tetrabrom-pentan VI vorliegt,



entstanden aus dem doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoff Pentadien-(1,3) = Piperylen VII, dessen Bildung aus γ, δ -Hexensäure im unten folgenden Schema formuliert wird. Das Piperylen (Sdp. 42°, D° 0,6952) gibt nach *Magnanini*¹⁾ zwei stereoisomere Tetrabromide, deren eines Prismen²⁾ bildet vom Smp. 114,5°³⁾, während das andere auch im Kältegemisch flüssig bleibt. Sdp._{3 mm} 121—125°³⁾.

β) Das während der Elektrolyse abgeschiedene Öl wurde durch Schütteln mit kalter Kaliumbicarbonatlösung entsäuert und dann mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Aus der ersten Versuchsreihe erhielten wir 15,2 g, aus der zweiten 28,1 g Öl, das nun der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Dabei zeigte es sich bald, dass eine genaue Trennung der mindestens drei Bestandteile nicht möglich war, denn, abgesehen von der vorhandenen geringen Menge, trat bei der Destillation immer Zersetzung und Polymerisation (des Piperylens?) ein, so dass eine häufigere Wiederholung grosse Verluste verursacht hätte.

In folgenden Grenzen sammelten sich die drei Hauptfraktionen an:

	I	II
a) Sdp. _{738 mm}	125—130° 3,90 g	Sdp. _{738 mm} 123—127° 4,21 g
b) Sdp. _{116 mm}	115—118° 0,77 g	Sdp. _{13 mm} 63—64° 2,78 g
c) Sdp. _{13 mm}	94—96° 0,84 g	Sdp. _{13 mm} 90—92° 3,94 g

¹⁾ G. 16, 391 (1886).

²⁾ J. Thiele, A. 319, 226 (1901).

³⁾ Ch. Prévost, C. r. 182, 853 (1906).

Vorläufe, Zwischenfraktionen, Nachläufe und braune harzartige Rückstände sind nicht mitgezählt, sie machen fast 60% des Neutralöls aus, während nur etwa 40% sich als mehr oder weniger reine Fraktion gewinnen liessen.

Die drei Fraktionen der ersten Serie wurden der Elementaranalyse unterworfen:

- a) 3,600; 4,070 mg Subst. gaben 9,400; 10,605 mg CO₂ und 3,885; 4,365 mg H₂O
 $C_5H_{10}O$ Ber. C 69,70 H 11,71%
 Gef. „ 71,21; 71,06 „ 12,08; 12,00%
- b) 3,855; 3,935 mg Subst. gaben 11,575; 11,835 mg CO₂ und 4,300; 4,355 mg H₂O
 $C_{10}H_{18}$ Ber. C 86,87 H 13,13%
 Gef. „ 81,89; 82,03 „ 12,48; 12,38%
- c) 4,935; 4,070 mg Subst. gaben 13,480; 11,095 mg CO₂ und 4,640; 3,860 mg H₂O
 $C_{11}H_{18}O_2$ Ber. C 72,47 H 9,96%
 Gef. „ 74,50; 74,35 „ 10,52; 10,61%

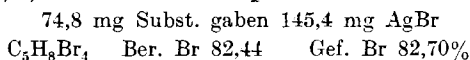
Aus diesen, wegen ungenügender Trennung der Stoffe noch recht unvollkommenen Analysen kann man den Schluss ziehen, dass in a) der ungesättigte Alkohol, Penten-(2)-ol-(5) VIII, in b) der synthetische Kohlenwasserstoff Dekadien-(2,8) IX, und in c) der Ester des Penten-(2)-ols-(5) mit γ, δ -Hexensäure X, vorliegt (Schema auf S. 338).

Es galt nun, die Natur der drei Fraktionen eindeutig zu beweisen.

5. *Penten-(2)-ol-(5)* (VIII).

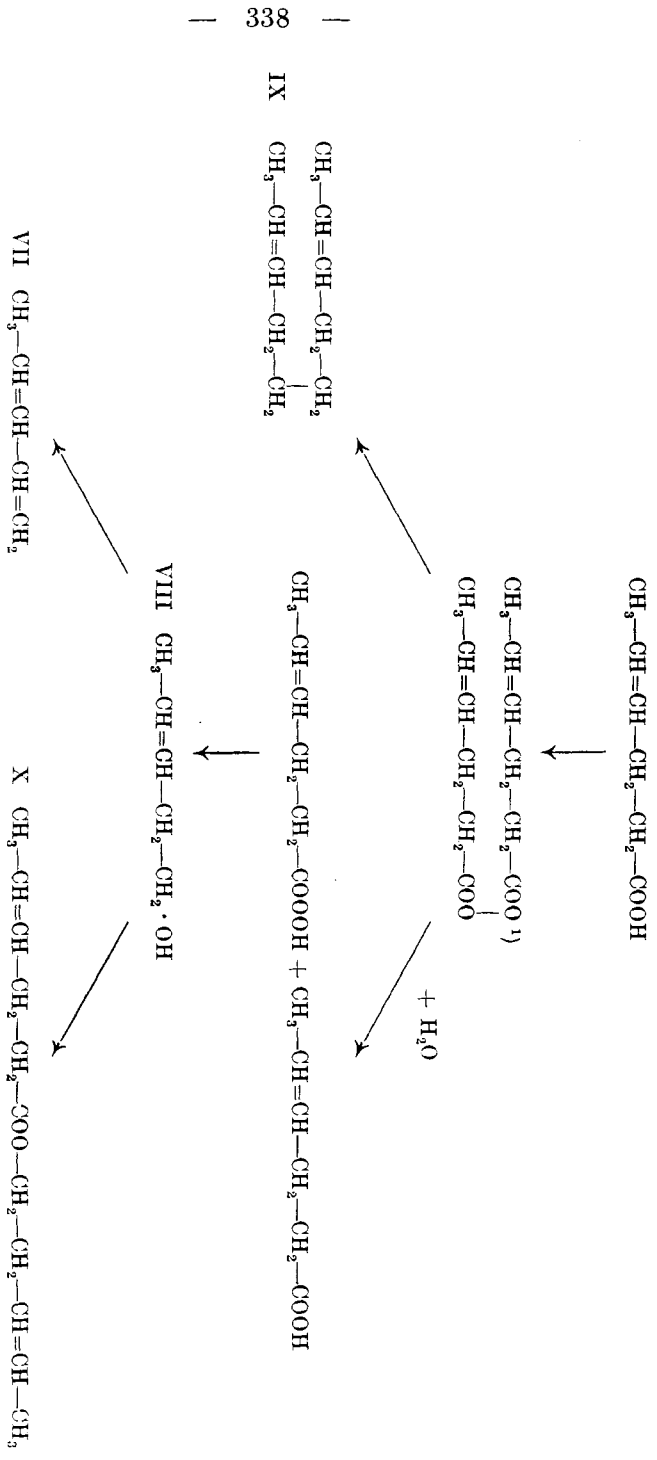
Fraktion a) gab eine deutliche Aldehydreaktion mit fuchsin-schweflicher Säure, doch gelang weder die Darstellung eines Oxims noch die eines Semicarbazons; irgend erhebliche Mengen von Aldehyd sind sicher nicht vorhanden.

Da der Alkohol weder mit Phenyl-isocyanat, noch mit α -Naphthyl-isocyanat, noch mit Cyansäure feste Abkömmlinge geben wollte, so verwandelten wir ihn durch Erwärmen mit krystallisierter Oxal-säure¹⁾ auf 105—110° in Piperlylen VII, aus welchem das Tetra-bromidgemisch hergestellt wurde; nach längerem Stehen krystallisierte festes 1,2,3,4-Tetrabrom-pentan vom Smp. 114° aus.



Schliesslich gelang es, einen flüssigen Carbanilsäure-ester rein herzustellen, indem der Alkohol 7 Wochen lang mit dem Doppelten der ber. Menge von Phenyl-isocyanat der Ruhe überlassen wurde. Bei der Destillation im Vakuum ging zuerst unverändertes Phenyl-isocyanat (und etwas Dekadien-(2,8), das noch in der Alkoholfraktion steckte) über, während ein Gemisch von Diphenyl-harnstoff und

¹⁾ N. Zelinsky, J. Zelikow, B. 34, 3249 (1901).



1) Wir bedauern uns bei der Formulierung der Peroxydtheorie, die kürzlich durch die Untersuchungen von S. *(Klasse)* und A. *Hickling*, Soc. 1936, 720—727, eine willkommene Stütze erhalten hat.

einem dicken gelben Öl zurückblieb. Nach dem Abfiltrieren wurde das Öl destilliert; Sdp._{0,15 mm} 136—142°. Nach 14 Tagen wurde von einer letzten kleinen Ausscheidung von Diphenyl-harnstoff abfiltriert und das Öl nochmals unter 0,05 mm Druck destilliert und analysiert:

4,980; 4,980 mg Subst. gaben 12,775; 12,805 mg CO₂ und 3,280; 3,270 mg H₂O
4,750; 4,295 mg Subst. gaben 0,2920; 0,2602 cm³ N₂ (18°, 717 mm; 18°, 716 mm)

C₁₂H₁₅O₂N Ber. C 70,20 H 7,37 N 6,83%
Gef. „ 69,96; 70,13 „ 7,37; 7,35 „ 6,80; 6,70%

Damit dürfte das Penten-(2)-ol-(5) zur Genüge charakterisiert sein.

6. Dekadien-(2,8) (IX).

Um den Kohlenwasserstoff von den sauerstoffhaltigen Beimengungen zu trennen, wurde die Fraktion b) samt ihren Nachbarfraktionen dreimal hintereinander je eine Stunde lang mit metallischem Natrium gekocht. Der Kohlenwasserstoff siedete nun bei 168—170° (735 mm).

3,700; 5,160 mg Subst. gaben 11,700; 16,290 mg CO₂ und 4,425; 6,115 mg H₂O (*Weil*)

C₁₀H₁₈ Ber. C 86,87 H 13,13%
Gef. „ 86,24; 86,10 „ 13,38; 13,26%

Eine nochmalige Destillation über Natrium verbesserte das Ergebnis nicht:

4,334; 4,376 mg Subst. gaben 13,645; 13,770 mg CO₂ und 5,030; 5,040 mg H₂O (*Schoeller*)

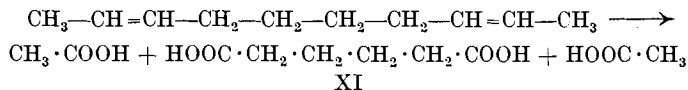
C₁₀H₁₈ Ber. C 86,87 H 13,13%
Gef. „ 85,86; 85,82 „ 12,99; 12,81%

Trotz dieser unvollkommenen Analysen (vielleicht ist die Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs an den zu niedrigen Werten schuld) kann kein Zweifel bestehen, dass wir den synthetischen Kohlenwasserstoff Dekadien-(2,8) vor uns haben und dass somit die *Kolbe'sche* Synthese mit der γ, δ -Hexensäure, wenn auch nur in mässigem Umfang, geglückt ist.

Sdp._{740 mm} des reinsten Präparates 168°¹⁾; D₁₈^{20,5} 0,7665

n_D²² 1,4370 M_D (20°) Ber. 47,45 Gef. 47,22.

Bei der Oxydation von 0,5 g Dekadien-(2,8) in Aceton + Wasser mit 3 g Kaliumpermanganat (8 O-Atome) auf dem Wasserbad entstand Adipinsäure XI,



die nach Entfernung des Braunsteins in saurer Lösung durch schwefelige Säure und nach Einengen der Lösung durch gründliches Aus-

¹⁾ Ähnlich wie die Siedepunkte der Isomeren, vgl. *Beilstein* I. 260 ff.

ziehen mit Äther herausgeholt und aus Wasser umkrystallisiert wurde. Smp. 149,5° (statt 150°), Misch-Smp. 149°. Durch diesen Versuch ist die Lage der Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 und 8 und 9 bewiesen.

Bromierung. 0,491 g Dekadien-(2,8) wurden in reinem Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einer 0,579-n. Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff bis zur bleibenden Färbung titriert; Verbrauch 24,2 cm³.

Ber. für Bildung von C₁₀H₁₈Br₄ 1,136 g Br; verbraucht 1,120 g Br.

Das nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs im Vakuum erhaltene 2,3,8,9-Tetrabrom-dekan wurde auch nach langem Stehen nicht fest; es dürfte ein Gemisch von Stereoisomeren vorliegen. Es war auch noch immer braun, trotzdem haben wir es schliesslich analysiert.

0,0977 g Subst. gaben 0,1604 g AgBr
C₁₀H₁₈Br₄ Ber. Br 69,83 Gef. Br 69,86%

Nach dreimonatigem Stehen über Kaliumhydroxyd im Exsikator war das dunkelbraun gefärbte Öl noch nicht erstarrt; es wurde nun destilliert. Sdp. 0,1 mm 140—150°; gelbgefärbtes Destillat.

0,1756 g Subst. gaben 0,2873 g AgBr
C₁₀H₁₈Br₄ Ber. Br 69,83 Gef. Br 69,62%

Mit der Zeit beginnt von neuem die Zersetzung unter Dunkel-färbung des Öles.

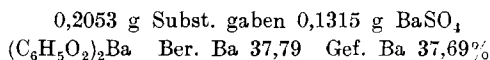
Alle Beobachtungen über Oxydation und Bromierung bestätigen die Formel des Dekadiens-(2,8).

7. *γ, δ-Hexensäure-penten-(2)-yl-(5)-ester (X).*

Da der Ester auch bei der Destillation im Vakuum sich jedesmal unter Verlust von Piperylen etwas zersetzt und sauer wird, konnte er nicht völlig gereinigt werden. Wir haben darum 3,3 g der Fraktion c) durch längeres Kochen mit 30 cm³ 2-n. NaOH verseift, wobei wieder Piperylen entwich, das in einer Bromvorlage aufgefangen wurde. Die Verseifungsflüssigkeit färbt sich immer dunkler infolge von Oxydations- und Kondensationsvorgängen an den ungesättigten Stoffen. Sie wurden zum Schluss mit Wasserdampf destilliert, wobei 1,5 cm³ Penten-(2)-ol-(5) übergingen. Der Alkohol wurde, wie oben beschrieben, durch Erwärmen mit krystallisierter Oxalsäure in Piperylen übergeführt, das in derselben Bromvorlage aufgefangen wurde wie die während der Verseifung entwichenen Dämpfe. Das gesamte so erhaltene 1,2,3,4-Tetrabrompentan-gemisch wurde nun vom überschüssigen Brom befreit, getrocknet und im Vakuum destilliert. Nach dreiwöchigem Stehen hatten sich Krystalle abge-

schieden, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Smp. 114° zeigten; Misch-Smp. 114°.

Nach dem Verjagen des Penten-(2)-ols-(5) wurde die Verseifungsflüssigkeit kräftig angesäuert und wieder mit Wasserdampf destilliert; es ging γ, δ -Hexensäure über, die in das Bariumsalz verwandelt wurde.



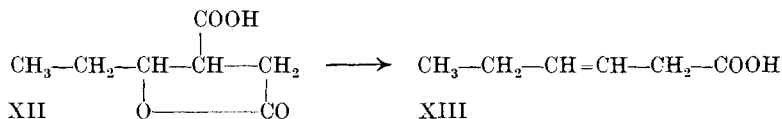
Damit ist die Natur der höchsten destillierbaren Fraktion, des Esters, festgelegt.

B. β, γ -Hexensäure.

8. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Da nach neueren Forschungen von *R. P. Linstead* und Mitarbeitern¹⁾ das Reduktionsprodukt der Sorbinsäure, die sogenannte Hydrosorbinsäure, nicht reine β, γ -Hexensäure, sondern ein Gemisch der zwei isomeren Säuren mit β, γ - und γ, δ -Stellung der Doppelbindung vorstellt, so griffen wir auf die Darstellungsmethode von *Fittig* und *Delisle*²⁾, durch Destillation von Äthyl-paraconsäure, XII, zurück.

Es hat sich dabei herausgestellt, dass, entgegen früheren Angaben³⁾, gute Ausbeuten an dieser Paraconsäure nur zu erzielen sind, wenn man die Synthese aus Natriumsuccinat, Propionaldehyd und Essigsäure-anhydrid in zugeschmolzenen Glasröhren vornimmt. Die so gewonnene Äthyl-paraconsäure wurde ohne weitere Reinigung destilliert und lieferte in einer ersten Versuchsreihe 37 g reine β, γ -Hexensäure, in einer zweiten, grössern, ausgehend von 500 g Propionaldehyd, 76 g β, γ -Hexensäure XIII.



9. Elektrolyse der β, γ -Hexensäure.

a) Kohlendioxydbestimmungen. Eine gesättigte Lösung des Kaliumsalzes der β, γ -Hexensäure, die mit überschüssiger β, γ -Hexensäure angesäuert war, gab in dem kleinen Elektrolysierapparat von Abschnitt 3a folgende Kohlendioxydausbeuten:

¹⁾ Soc. **1928**, 2343; **1929**, 2653; **1934**, 1994, 1995. Wir möchten bei dieser Gelegenheit auf eine Unstimmigkeit aufmerksam machen. *Linstead* und *Rydon*, Soc. **1934**, 1995, finden den Schmelzpunkt des p-Toluidids der δ, ϵ -Hexensäure zu 58° und vermuten, unsere Angabe, *Fichter* und *Pfister*, B. **37**, 2000 (1900), Smp. 75°, beruhe auf einem Druckfehler. Wir haben uns davon überzeugt, dass das Präparat von Dr. *Alfred Pfister* heute, nach 36 Jahren, noch bei 73,5° schmilzt und halten darum unsere δ, ϵ -Hexensäure für reiner als die von *Linstead* und *Rydon*.

²⁾ A. **255**, 56 (1889).

³⁾ *Fichter* und *Probst*, A. **372**, 76 (1910).

Tabelle II.

Dauer in Min.	Coulomb- meter	Ampère- Minuten	Strom- dichte Amp./cm ²	Konz. der Kaliumsalz- lösung	CO ₂ g	CO ₂ -Ausbeute, be- zogen auf die Kolbe'sche Synthese
180	1,649	83,4	0,210	15%	0,078	3,4%
200	1,788	90,5	0,205	15%	0,086	3,5%

Es ergibt sich aus dem Vergleich mit Tabelle I, dass die Kohlendioxydausbeuten bei der β, γ -Hexensäure viel niedriger sind als bei dem γ, δ -Isomeren. Eine Erhöhung der Stromdichte zu Gunsten der Ausbeuteverbesserung verbot sich durch das oberhalb 0,2 Amp./cm² eintretende starke Schäumen.

b) Hauptversuche. Wir bedienten uns des im Abschnitt 3b beschriebenen Apparates, unter Verwendung eines Elektrolyten aus 7,88 g β, γ -Hexensäure, neutralisiert mit 3,87 g Kaliumhydroxyd und 58,2 cm³ Wasser, dem 5 g freie β, γ -Hexensäure zugesetzt wurden, worauf das Gesamtvolumen 67,0 cm³ betrug; die Lösung war 1,03-n. an Kalium- β, γ -hexenat und 0,65-n. an freier Hexensäure.

Jeweils nach Verbrauch der freien Säure in dem durch einen Kohlendioxydstrom gerührten Elektrolyten wurden wieder 5 g β, γ -Hexensäure zugesetzt, bis dass 76 g verbraucht waren. Die Elektrolyse blieb 136 Stunden im Gang, wobei im Coulombmeter 351,1 g Kupfer abgeschieden wurden, entsprechend einer Strommenge von 17768 Amp.-Min., woraus sich die mittlere Stromstärke zu 2,177 Amp. und die anodische Stromdichte zu 0,205 Amp./cm² berechnen.

10. Die Produkte.

α) In dem mit Brom in Kaliumbromidlösung beschickten Absorptionsrohr sammelte sich in reichlicher Menge ein schweres Öl, 15,6 g nach dem Entbromen, Entsäuern und Trocknen. Dies entspricht einer Ausbeute von 22,3 g Bromid aus 100 g β, γ -Hexensäure, gegenüber nur 8,8 g aus 100 g γ, δ -Hexensäure. Bei der Destillation ergaben sich zwei Fraktionen:

I. Sdp._{13 mm} 73—74°, 0,69 g II. Sdp._{0,1 mm} 94—96°, 10,86 g.

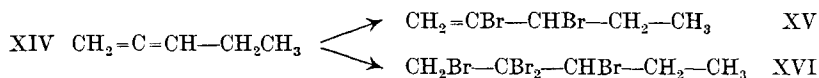
Fraktion I entfärbt Permanganatlösung.

0,1613 g Subst. gaben 0,2666 g AgBr
 $C_5H_8Br_2$ Ber. Br 70,13 Gef. Br 70,34%

Es liegt das 2,3-Dibrom-penten-(1) XV vor, das nach M. Bouis¹⁾ bei der Behandlung von 1,2,3-Tribrom-penten mit Kaliumhydroxyd entsteht und das nach seiner Beschreibung einen Sdp._{12 mm} von 75—76° aufweist. Bei unseren Versuchen ist das

¹⁾ Bl. [4] 41, 1161 (1927).

ungesättigte Bromid durch unvollkommene Addition von Brom an Pentadien-(1,2) XIV entstanden.



Fraktion II ist gesättigter Natur. $D_{18}^{18^\circ}$ 2,3469.

0,1522 g Subst. gaben 0,2945 g AgBr
 $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_4$ Ber. Br 82,44% Gef. Br 82,34%

Es liegt das 1,2,2,3-Tetrabrom-pentan XVI vor, ebenfalls durch Addition von Brom an Pentadien-(1,2) entstanden. *M. Bouis*¹⁾, der auch dieses Bromid dargestellt hat, gibt als Sdp._{3 mm} ca. 120° und als spez. Gew. 2,2839 an; sein Präparat war der Analyse nach nicht ganz rein.

β) Das auf dem Elektrolyten schwimmende Öl wurde durch wiederholtes Schütteln mit gesättigter Kaliumbicarbonatlösung entsäuert und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet; mit einem durch Extraktion mit Äther gewonnenen Rest zusammen betrug sein Gewicht 10,5 g (aus 76 g β,γ-Hexensäure, gegenüber 28,1 g Neutralöl aus 64,1 g γ,δ-Hexensäure).

Beim Versuch, dieses Öl zu destillieren, trat stets Zersetzung unter Sauerwerden sowohl des Destillats als des Rückstands ein, selbst beim Arbeiten unter stark vermindertem Druck. Ein derartiges Verhalten ist verständlich wenn ein Ester einer ungesättigten Säure mit einem ungesättigten Alkohol vorliegt; es würde sich hier um den Penten-(3)-yl-(5)-ester der β,γ-Hexensäure XVIII handeln. Wir verseiften darum den ganzen Vorrat durch 6-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad mit überschüssiger 2-n. Natronlauge am Rückflusskühler, worauf mit Wasserdampf der entstandene Alkohol überdestilliert wurde. Nach der Abscheidung durch Sättigen des Destillats mit Kaliumcarbonat wurde mit Hilfe von Natriumbisulfidlösung eine kleine Menge Aldehyd entfernt, und das Öl schliesslich über gebranntem Kalk destilliert; es siedete nicht einheitlich zwischen 110—135°, der Hauptanteil ging zwischen 126 und 132° über. Ausbeute 2,04 g.

4,920; 3,810 mg Subst. gaben 12,520; 9,675 mg CO₂ und 4,930; 3,875 mg H₂O

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ Ber. C 69,70 H 11,71%
 Gef. „ 69,40; 69,26 „ 11,21; 11,38%

Die Analyse stimmt, allerdings wegen mangelnder Reinigung der kleinen Substanzmenge, nicht genau, auf β-Äthyl-allylalkohol = Penten-(3)-ol-(5)²⁾ XVII. Beim Versuch, einen Carbanilsäure-

¹⁾ loc. cit. S. 1163.

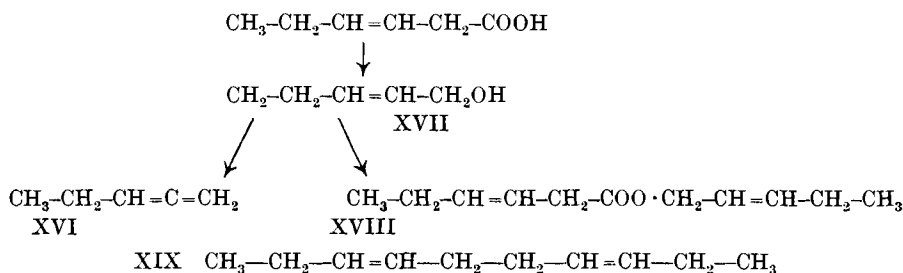
²⁾ *R. Delaby*, C. r. **176**, 1899 (1923) gibt als Sdp. 139—140°, als $D_4^{15^\circ}$ 0,835 an.

ester daraus zu bereiten, erhielten wir ein farbloses Öl vom Sdp. 0,1 mm ca. 130°.

4,690; 4,720 mg Subst. gaben 12,040; 12,095 mg CO₂ und 3,220; 3,210 mg H₂O
3,555; 2,980 mg Subst. gaben 0,219; 0,186 cm³ N₂ (23°, 22,5°, 755 mm)

C₁₂H₁₅O₂N Ber. C 70,20 H 7,37 N 6,83%
Gef. „ 70,02; 69,89 „ 7,68; 7,61 „ 7,06; 7,15%

Die Bildung dieses Pentenols und des Pentadiens erfolgt auf Grund der Reaktion nach *Hofer* und *Moest*, welche oft noch eintritt, wenn auch die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese versagt. Irgend ein Anzeichen für das Vorhandensein des erwarteten synthetischen Kohlenwasserstoffs Dekadien-(3, 7) XIX (das ähnlich wie das isomere Dekadien-(2, 8) bei ca. 170° hätte sieden müssen), haben wir nicht gefunden. Die anodische Oxydation der β, γ -Hexensäure erfolgt also ausschliesslich nach dem Schema von *Hofer* und *Moest*:



C. Zusammenfassung.

Die β, γ -Hexensäure ist zur *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese nicht befähigt, die γ, δ -Hexensäure aber eignet sich dazu. Diese Ergebnisse, zusammengehalten mit den Erfahrungen früherer Autoren (vgl. Einleitung) führen zu dem Schluss, dass die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese mit ungesättigten Säuren im allgemeinen nur eintritt, wenn die Doppelbindung durch mindestens zwei CH₂-Gruppen von der Carboxylgruppe getrennt ist.

Daraus lässt sich ferner folgern, dass die aromatischen Säuren, deren Carboxyl unmittelbar am Benzolkern sitzt, als α, β - (und als β, γ -) ungesättigte Säuren die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese nicht geben können, ganz abgesehen von den bekannten übrigen Hindernissen, Oxydierbarkeit des Benzolkerns, Aufheben des Funktionierens der Anode durch Abscheidung unlöslicher Überzüge usw.

Mit dieser Feststellung ist freilich noch nicht aufgeklärt, durch welchen Mechanismus eine Doppelbindung in α, β - oder β, γ -Stellung auf die Reaktionsfähigkeit der Carboxylgruppe wirkt. Die Peroxyde der Benzoesäure und verschiedener ungesättigter Säuren sind bekannt und zersetzen sich thermisch im Sinne der *Kolbe*'schen Synthese. Es kann sich also nicht darum handeln, dass diese Peroxyde an sich nicht darstellbar wären.

Man darf vielleicht im Sinne der Anschauungen *R. Robinson's*¹⁾ annehmen, dass der anionide Charakter der Doppelbindung bewirkt, dass auch nach der Entladung des Anions die Molekel einen ausgeprägten polaren Charakter behält, wodurch eine Ablösung von der Anode schwieriger erfolgt, und damit eine erhöhte Adsorption in der dem anodischen Sauerstoff ausgesetzten Schicht gegeben ist.

Andrerseits könnten Oberflächenkräfte im Spiele sein. Nach *J. Langmuir*²⁾ verhalten sich ungesättigte Säuren an Phasengrenzflächen, also auch an der Anode, anders als die gesättigten Säuren, indem die Doppelbindung an der festen Oberfläche eine Anziehung erfährt.

Wenn nun das eine oder das andere Hindernis dem normalen Verhalten ungesättigter Fettsäuren mit α, β - oder β, γ -Stellung der Doppelbindung bei der Elektrolyse im Wege steht, so könnte man es begreifen, dass bei Mischelektrolysen α, β -ungesättigter mit gesättigten Fettsäuren, wo bloss die eine Komponente unter dem Hindernis leidet, Mischsynthesen³⁾, freilich mit schlechter Ausbeute, gelingen, während in Systemen mit ausschliesslich α, β - oder β, γ -ungesättigten Säuren nur noch Oxydationen unter gelegentlicher Bildung hochmolekularer Kondensationsprodukte⁴⁾ eintreten.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie,
Dezember 1936.

¹⁾ Versuch einer Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, neue Folge, Heft 14 (1932).

²⁾ Am. Soc. **39**, 1865 (1917).

³⁾ *Adolf Engelhardt*, Diss. Techn. Hochschule München 1933.

⁴⁾ *J. Salauze*, vgl. *Fr. Fichter* und *Rob. Ern. Meyer*, *Helv.* **17**, 536 (1934).