

RÉSUMÉ.

Comme dans les autres synthèses opérées au moyen de l'arc électrique, l'utilisation du courant à haute fréquence (10^7 per/sec.) contribue à améliorer très fortement les rendements énergétiques de production de l'aldéhyde formique.

La circulation des mélanges gazeux sous pression réduite, associée à l'accroissement de fréquence, permet d'éviter les dépôts de charbon qui, à la pression et à la fréquence ordinaires, mettent rapidement les électrodes en court-circuit.

On a étudié les mélanges oxyde de carbone-hydrogène, oxyde de carbone-méthane-hydrogène, méthane-oxygène, butane-oxygène et propane-oxygène. Les rendements énergétiques les plus élevés (dans les meilleures conditions 16,6 gr. d'aldéhyde formique au kwh.) ont été obtenus en faisant jaillir l'arc dans un mélange méthane-oxygène à haute teneur en méthane, circulant à pression réduite (de 40 à 50 mm. Hg) sur l'arc alimenté par du courant à la fréquence 10^7 .

À côté de l'aldéhyde formique, il se forme d'autres composés (alcools, aldéhydes, cétones) à plus d'un atome de carbone par molécule; dans le cas des mélanges renfermant du méthane, on a enregistré la production d'acétylène, qui se trouve à des concentrations de 2% environ dans les gaz ayant passé sur l'arc.

Laboratoire de Chimie technique, théorique
et d'Electrochimie de l'Université de Genève.

Mai 1940.

97. Die Elektrosynthese des Di-cyclohexyls

von Fr. Fichter und Athanas Petrovitch¹⁾.

(7. V. 40.)

Nachdem in Gemeinschaft mit *Walter Siegrist*²⁾ gezeigt worden war, dass Cyclohexancarbonsäure (Hexahydrobenzoesäure) bei der Elektrolyse in saurer Lösung etwas Di-cyclohexyl bildet, lag es uns daran, den Verlauf dieser Synthese günstiger zu gestalten. Die Schwierigkeit liegt hier darin, dass das Zwischenprodukt, das Di-hexahydrobenzoyl-peroxyd, besonders leicht hydrolysiert wird³⁾, wodurch Hexahydrobenzo-persäure entsteht, die ihrerseits unter Kohlendioxydabspaltung Cyclohexanol gibt; das letztere macht darum, zusammen mit den aus ihm entstandenen weiteren Verbin-

¹⁾ Auszug aus dem 1. Teil der Diss. von *Athanas Petrovitch*, Basel 1940.

²⁾ Helv. **15**, 706 (1932).

³⁾ Helv. **15**, 1304 (1932).

dungen, dem Cyclohexanon, dem Cyclohexen, dem Di-cyclohexyläther und dem Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure, die Hauptmenge der Elektrolysenprodukte aus.

Nun haben *Fr. Fichter* und *H. Stenzl* in der wasserfreien Mischung von Methylalkohol und Pyridin ein Lösungsmittelgemisch gefunden, das bei den sonst so widerspenstigen aromatischen Carbonsäuren die *Kolbe'sche* Elektrosynthese durchzuführen gestattet¹⁾. Dieses Lösungsmittelgemisch begünstigt nun in der Tat auch im vorliegenden Falle die *Kolbe'sche* Elektrosynthese wesentlich, wie folgender Versuch zeigt; in dem wasserfreien Medium kann die Hydrolyse dem Peroxyd viel weniger anhaben.

38,4 g (0,3 Val) Cyclohexancarbonsäure, bezogen von *Th. Schuchardt & Co.*, frei von Di-cyclohexyl²⁾, wurden in 50 cm³ n. methylalkoholischem Kaliumhydroxyd (0,05 Val KOH) gelöst und mit 50 cm³ wasserfreiem Pyridin versetzt; die Lösung enthielt somit in ca. 130 cm³ 0,05 Val cyclohexancarbonsaures Kalium und 0,25 Val freie Säure oder sie war also 0,38-n. am Kaliumsalz und 1,9-n. an freier Säure. Sie kam in einen Glasstutzen von 200 cm³ Inhalt; als Anode diente eine Platinspirale von 2,5 cm² wirksamer Oberfläche, als Kathode ein Platindrahtnetz von 50 cm² Oberfläche. Die Anwendung eines Diaphragmas verbot sich wegen des grossen Widerstandes der schlecht leitenden Lösung. Bei einer Stromstärke von 1 Amp. (anodische Stromdichte 0,4 Amp./cm²) wurde eine Strommenge von 482,5 Amp.-Min. (1 Faraday auf 1 Mol Cyclohexancarbonsäure) angewandt. Der Elektrolyt färbt sich während des Versuchs orangegelb. Nach beendeter Elektrolyse wurde der Methylalkohol abdestilliert, und die zurückbleibende Lösung mit 20-proz. Salzsäure kräftig angesäuert; das sich abscheidende Öl aus zwei derartigen Elektrolysen wurde mit Äther verdünnt und darauf mit 2-n. Salzsäure und mit n. Natronlauge gewaschen. Die letztere nahm 13,7 g unverbrauchter Cyclohexancarbonsäure auf. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieben 28 g Neutralöl. Diese wurden zweimal je 4 Stunden mit methylalkoholischem Kaliumhydroxyd verseift und nach Entfernung des Methylalkohols in Wasser aufgenommen und mit Äther extrahiert, wobei noch 10,7 g Unverseifbares gewonnen wurden, während der Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure gespalten wurde, und das daraus sich ergebende Cyclohexanol zum grössten Teil im Waschwasser blieb. Zur Zerlegung des allfällig vorhandenen Di-cyclohexyläthers wurde das ölige Produkt zweimal je 4 Stunden lang mit einer Mischung von konz. Jodwasserstoffsäure (d = 1,96) und Eisessig auf 130° erwärmt und das unangegriffen gebliebene Öl,

¹⁾ Helv. **22**, 970 (1939).

²⁾ Vgl. Helv. **15**, 707 (1932).

9,8 g, der fraktionierten Destillation unter 10 mm Druck unterworfen.

- 1) 67—99°, 4 g, Cyclohexanon, Cyclohexanol;
- 2) 99—103°, 5,8 g, Di-cyclohexyl.

Nach noch zweimal wiederholter Destillation zeigte das Di-cyclohexyl (4,5 g) den Sdp. 100—101° unter 10 mm Druck; es erstarrte in einer Eis-Kochsalzmischung und schmolz wieder bei 2,5—3°. *C. Hell* und *O. Schaal*¹⁾ geben den Smp. 4° an.

5,550; 4,380 mg Subst. gaben 17,570; 13,890 mg CO₂ und 6,580; 5,210 mg H₂O

C ₁₂ H ₂₂	Ber. C 86,66	H 13,34%
	Gef. „ 86,34; 86,49	„ 13,26; 13,31%

Die Ausbeute an einmal destilliertem Di-cyclohexyl beträgt 14,2% der Theorie, bezogen auf die verbrauchten 63,1 g Cyclohexancarbonsäure. Damit ist die Elektrosynthese des Di-cyclohexyls mit einer zwar noch kleinen Ausbeute in den Bereich der praktischen Brauchbarkeit gerückt.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, April 1940.

¹⁾ B. **40**, 4165 (1907).

Erratum.

Helv. **23**, 510 (1940), mémoire n° 63 de *E. Briner* et *G. Papazian*: Dans le tableau III, les concentrations se rapportent, non pas à 100 volumes, mais à un volume; en conséquence, supprimer « en % » dans la désignation de la première colonne.