

Dazu ist noch zu bemerken, dass die Aldehydausbeute bei der gewöhnlichen Versuchsanordnung niedrig ausfällt, weil die Aldehyde an der Kathode zu Pinakonen reduziert werden, die dann im „Harz“ stecken bleiben und dadurch der Beobachtung und Messung entgehen. In der Tat liess sich die Ausbeute an Xylylaldehyden durch Anwendung eines Diaphragmas aufs Doppelte steigern, ohne dass die andern Produkte merklich abgenommen hätten.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, September 1936.

19. Elektrolyse von Mischungen von Propionaten mit Sulfaten und mit Perchloraten

von Fr. Fichter und Paul Sutter¹⁾.

(29. XII. 36.)

In einer Reihe von Veröffentlichungen²⁾ wurde dargelegt, dass bei der Elektrolyse von Mischungen fettsaurer Salze mit anorganischen Nitraten in annähernd neutraler Lösung an der Anode Alkyl-nitrate und Alken-dinitrate auftreten, wobei besonders die Bildung synthetischer Produkte mit, im Vergleich zum Kohlenwasserstoffrest der angewandten Fettsäure, vervielfachter Kohlenstoffatomzahl auffiel. Wir sind im Verlauf dieser Untersuchungen zum Schluss gekommen, dass die bei der Elektrolyse der fettsauren Salze auftretenden Alkene die Ausgangsstoffe der Nitratsynthese vorstellen; ebenso gelangten wir zur Überzeugung, dass der Salpetersäure dabei eine besondere Rolle zufällt³⁾.

Diese Anschauungen finden nun eine willkommene Stütze durch eine Abhandlung von Valter Öhman⁴⁾, der durch Einleiten von fertigem Äthylen an die Platinanode eines mit Salpetersäure beschickten Elektrolysierapparates, genau wie wir bei der Propionat-Nitrat-Mischelektrolyse, Äthylenglykol-dinitrat und Tetramethylenglykoldinitrat (nach Öhman „Di-äthylen-dinitrat“) erhielt. Öhman's Versuchsanordnung weicht insofern von der unsrigen ab, als sein Elektrolyt möglichst arm ist an Wasser; er besteht z.B. aus einer Lösung von Calciumnitrat in Eisessig und viel Aceton, das als gutes Lösungsmittel für Äthylen die Ausbeute wesentlich verbessert. Ein weiterer Unterschied liegt in der Natur der Produkte: Öhman fand weder

¹⁾ Auszug aus der Diss. Paul Sutter, Basel 1937.

²⁾ Helv. **18**, 18, 549, 1005 (1935); **19**, 597, 880 (1936).

³⁾ Vgl. Helv. **19**, 605/606, 887/888 (1936).

⁴⁾ Z. El. Ch. **42**, 862 (1936); vgl. Nitroglycerin Aktiebolaget, F. P. 800 944 vom 11. V. 1936, ausgel. 22. VII. 1936.

Äthyl-nitrat noch Butyl-nitrat, dafür aber stickstoffärmere Dinitrate, die er als ätherartige Abkömmlinge des Äthylenglykol-dinitratis, wie z. B. Diäthylenglykol-dinitrat (nach *Öhman* Diäthylenoxy-dinitrat) $O_2N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot ONO_2$ auffasst. Er hat allerdings, soweit man aus der Abhandlung ersehen kann, keines seiner Produkte als solches rein isoliert.

In einem wesentlichen Punkt stimmen unsere Erfahrungen mit denen *Öhman's* durchaus überein, in der Überzeugung nämlich, dass die Salpetersäure sich für derartige Elektrosynthesen ganz besonders eignet; ob dabei den entladenen Nitratianionen die Hauptrolle zufällt¹⁾, wie *Öhman* annimmt, oder ob eine andere Auffassung den Beobachtungen besser gerecht wird, das kann nur durch weitere Experimente entschieden werden.

In der vorliegenden Mitteilung möchten wir zeigen, dass Mischelektrolysen von Propionaten mit Sulfaten oder mit Perchloraten, die durchaus analog angestellt wurden wie die Mischelektrolysen von Propionaten mit Nitraten, nicht zur Bildung von Alkyl- bzw. Glykol-sulfaten oder Alkyl- bzw. Glykol-perchloraten führen.

Experimentelles.

1. Elektrolyse von Propionat-Sulfat-Gemischen.

Der Apparat bestand aus einer Tonzelle mit einem wasser durchflossenen Glasschlangenkühlrohr, einer kleinen Platinanode und einem Glasrührer; der Stopfen der Tonzelle trug einen Kühler zum Zurückhalten allfälliger flüchtiger Stoffe. Der Kathodenraum wurde durch die wasser durchflossene Bleirohrschiene, die als Kathode diente, gekühlt.

Als Elektrolyt verwandten wir Ammoniumpropionat und Ammoniumsulfat in gesättigter Lösung. Mit anodischen Stromdichten von 0,1—7 Amp./cm² erhielten wir bei langer Versuchsdauer (bis 200 Amp.-Stunden) wohl ölige Abscheidungen, doch bestanden sie fast ausschliesslich aus Propionsäure, während im wässrigen, sauer werdenden Elektrolyten Persulfat auftrat. Arbeitet man mit einem aus Kaliumsulfat und Kaliumpropionat bestehenden, schwach alkalisch gehaltenen Elektrolyten, so tritt kein Persulfat, aber auch keine Ölabscheidung auf.

Alle Versuche, aus dem wässrigen Elektrolyten Salze der Äthionsäure, oder der Isäthionsäure, oder Carbylsulfat zu isolieren, schlugen fehl. Die abgeschiedene Ölschicht bestand der Hauptsache nach aus freier Propionsäure, der etwas Propionsäure-äthylester beige mischt war; schwefelhaltige Ester wurden nie beobachtet.

¹⁾ Die Bildung von Äthyl-nitrat und von Butyl-nitrat aus Äthylen ist unter Annahme einer Reaktion mit Nitratianionen nicht erklärbar.

2. Elektrolyse von Propionat-Perchlorat-Gemischen.

In einem ähnlichen Apparat wie unter 1. wurden Mischungen von gesättigter Natriumpropionatlösung mit gesättigter Natriumperchloratlösung unter Kühlung elektrolysiert; um die Anodenflüssigkeit nicht stark sauer werden zu lassen, wurde Calciumcarbonatpulver oder Marmorpulver zugesetzt. Dabei entstanden nach langer Versuchsdauer (30—80 Amp.-Stdn.) einige Tröpfchen Öl. Aber ganz abgesehen von dem Übelstand, dass die Ausbeute äusserst gering war und in gar keinem Vergleich stand zu den bei den Nitrat-Mischelektrolysen erhaltenen Ausbeuten, zeigte die Prüfung des bei ca. 80° siedenden Öls, dass es wohl Chlor als Bestandteil enthielt, aber dass kein Perchlorat vorlag. Ferner ergab die Prüfung des Anolyten das Vorhandensein von (nicht mit dem Ausgangsmaterial eingeschlepptem) Chlorion. Offenbar ist durch einen nicht näher aufgeklärten Reduktionsvorgang aus dem Perchloration Chlorion entstanden und dieses oder das daraus gebildete Chlor hat mit der Propionsäure reagiert. Keinesfalls ist eine der Nitratsynthese vergleichbare Reaktion eingetreten.

Schlussfolgerung.

Die bei der Elektrolyse von Propionat-Nitrat-Gemischen beobachtete Synthese von Alkyl-estern oder Glykol-di-estern der Salpetersäure lässt sich mit Mischungen von Propionaten und Alkalisanzen der Schwefelsäure oder der Perchlorsäure nicht nachahmen. Die Salpetersäure entwickelt bei diesen Synthesen an der Anode eine besondere Wirksamkeit (man könnte von Aktivierung der Salpetersäure anstatt von Aktivierung der Alkene¹⁾ sprechen), sowohl beobachtbar bei der Elektrolyse der Salze von Fettsäuren, wo Alkene intermediär entstehen, wie beim Einleiten von Äthylen in elektrolysierte Salpetersäure nach Öhman.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Dezember 1936.

¹⁾ Vgl. Helv. 19, 889 (1936).