

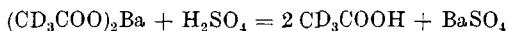
## 29. Über die *Kolbe'sche elektrochemische Synthese* in Deuteriumoxyd

von H. Erlenmeyer und W. Schoenauer.

(11. II. 37.)

Die  $\text{CH}_3$ -Gruppe der Essigsäure bzw. der Acetate erweist sich in Austauschversuchen mit Deuteriumoxyd bei kurzer Versuchsdauer als austauschbeständig<sup>1)</sup>.

*W. F. K. Wynne-Jones*<sup>2)</sup> beobachtete jedoch bei Natriumacetat, in Deuteriumoxyd gelöst, dass im Verlauf längerer Zeiten ein Austausch eintritt. *A. Dadieu* und *W. Engler*<sup>3)</sup> erhielten ebenfalls bei einem Versuch, in dem nach der Gleichung:



die Säure  $\text{CD}_3\text{COOH}$  gewonnen werden sollte, durch Austausch fast reine  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Säure. Wir selbst haben in Versuchen, über die später noch berichtet werden soll, bei Kaliumacetat, in Deuteriumoxyd gelöst, nach 7 Tagen auf Grund der Isotopenanalyse<sup>4)</sup> des isolierten Kaliumacetats einen Austausch von  $t = 0,2482$  festgestellt. Alle diese Befunde deuten darauf hin, dass unter gewissen Bedingungen die Wasserstoff-Atome der  $\text{CH}_3$ -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. Fichter*<sup>5)</sup> und seinen Schülern am besten durch die Annahme einer intermediären Bildung des Di-acetyl-peroxyds verstehen: Die Befunde von *S. Glasstone* und *A. Hickling*<sup>6)</sup> 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.

<sup>1)</sup> *K. F. Bonhoeffer*, Z. El. Ch. **40**, 469 (1934).

<sup>2)</sup> Chem. Rev. **17**, 122 (1935).

<sup>3)</sup> Naturwiss. **24**, 318 (1936).

<sup>4)</sup> *H. Erlenmeyer* und *Hans Gärtner*, Helv. **19**, 129 (1936).

<sup>5)</sup> Zusammenfassung siehe Bl. [5] **1**, 1585 (1934).

<sup>6)</sup> 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 vermischt 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 <sub>2</sub>	0,1425 g H <sub>2</sub> O
	CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O	Ber. 1,630 Gef. 1,634.
2.	0,3169 g CO <sub>2</sub>	0,2338 g H <sub>2</sub> O
	CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> ,	0,1946 g H <sub>2</sub> O
CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O	Ber. 1,630 Gef. 1,639.

Die 0,1946 g H<sub>2</sub>O enthielten auf Grund der Dichtebestimmung 0,000299 g D<sub>2</sub>O entsprechend einem  $x = 0,00831$ . Das bedeutet, das verbrannte Äthan hatte die Isotopenformel C<sub>2</sub>H<sub>5,992</sub>D<sub>0,008</sub>. 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.