

# 31. Elektrolyse von Salzen der Cyclohexancarbonsäure mit Nitraten

von Fr. Fichter und Athanas Petrovitch <sup>1)</sup>.

(10. II. 41.)

## 1. Einleitung.

In Fortsetzung der Misch-Elektrolysen fettsaurer Salze mit Nitraten<sup>2)</sup> unterwarfen wir ein Gemisch von Natriumnitrat mit dem Natriumsalz der Cyclohexancarbonsäure der Elektrolyse, um die dabei entstehenden organischen Nitrate und Dinitrate zu fassen. Mischungen von Cyclohexancarbonsäure mit ihrem Kaliumsalz liefern bei der Elektrolyse sowohl den Alkohol Cyclohexanol als den daraus durch Wasserabspaltung entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoff Cyclohexen<sup>3)</sup>. Da nach den bisherigen Erfahrungen<sup>4)</sup> bei den Nitrat-Misch-Elektrolysen aus den intermediär entstehenden Alkoholen sich durch Veresterung mit an der Anode auftretender freier Salpetersäure Alkyl-nitrate bilden, während die ungesättigten Kohlenwasserstoffe an der Anode zu Glykolen oxydiert werden, die ihrerseits mit der Salpetersäure Glykol-dinitrate erzeugen, so sind offenbar bei der Cyclohexancarbonsäure die Vorbedingungen für eine erfolgreiche Nitrat-Misch-Elektrolyse erfüllt.

## 2. Apparatur; Elektrolysen.

Da es sich bei den ersten Versuchen zeigte, dass die erwarteten Nitrate des Cyclohexanols und des Cyclohexan-diols sehr empfindlich sind gegen jede Temperaturerhöhung, so wurde mit einer röhrenförmigen Platinanode mit innerer Kühlung durch auf  $-16^{\circ}$  bis  $-21^{\circ}$  abgekühlte Calciumchloridlösung gearbeitet.

Dieses Röhrchen von 4 mm äusserem Durchmesser und 33 mm Länge war durch kurze Gummischläuche mit einer Glasrohrleitung verbunden, in welcher die Kühllauge von der Eismaschine her in das Anodenrohr gepumpt wurde, während die Rückleitung zur Eismaschine durch eine im Kathodenraum um die zylindrische Kupferelektrode liegende Glasrohrschlange erfolgte. Das Platinrohr lag wagrecht etwa 30 mm vom Boden entfernt in einer Tonzelle; die haltenden Glasröhren waren durch gut abgedichtete Bohrungen von der Seite her in die Tonzelle eingeführt und bogen ausserschall derselben in kurzem Winkel senkrecht gegen oben um. Unterhalb des Platinrohrs rotierte in der Tonzelle das Querstück eines Glasrohrrührers. Auf diese Weise war es möglich, die Temperatur des Anolyten auf  $20-23^{\circ}$  zu halten; im Katholyten, einer 2-n. Natriumcarbonatlösung, blieb sie bei  $6-10^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Auszug aus der Diss. *Athanas Petrovitch*, Basel 1941; vgl. auch *Helv.* **23**, 806 (1940).

<sup>2)</sup> Vgl. *F. Fichter* und Mitarbeiter, *Helv.* **18**, 24, 549, 1005 (1935); **19**, 597, 880 (1936); **20**, 156, 1578 (1937); **21**, 616, 891, 1401 (1938); **22**, 1300, 1529 (1939).

<sup>3)</sup> *F. Fichter*, *W. Siegrist*, *Helv.* **15**, 699 (1932).

<sup>4)</sup> *F. Fichter*, *E. Bloch*, *Helv.* **22**, Theoretisches, 1538 (1939).

Der neutrale oder schwach alkalische Anolyt bestand aus 38,4 g Cyclohexancarbonsäure (Formel I, s. Formeltabelle am Schluss), 12 g Natriumhydroxyd und 12,8 g Natriumnitrat in 100 cm<sup>3</sup> Lösung, er war also 3-n. am Natriumsalz der Cyclohexancarbonsäure und 1,5-n. an Natriumnitrat. Das Sauerwerden wurde verhindert durch zeitweiligen Zusatz von kleinen Anteilen eines Breies aus Natriumhydrogencarbonat und wenig Wasser.

Die anodische Stromdichte, berechnet auf die freiliegende Oberfläche des Platinröhrchens, belief sich auf 0,69 Amp./cm<sup>2</sup>; die Strommenge, 965 Amp.-Min., entsprach 2 Faraday auf 1 Val Cyclohexancarbonsäure.

Im Verlauf der Elektrolyse schied sich ein Öl ab, das im hydrogencarbonathaltigen Elektrolyten unlöslich war und keine Cyclohexancarbonsäure mehr enthielt.

### 3. Die leichtflüchtigen Stoffe.

In einem besonderen Versuch wurden die leichtflüchtigen Stoffe dadurch festgehalten, dass die Tonzelle mit einem Kork verschlossen wurde, während sich die entweichenden Gase und Dämpfe in einer in Kältemischung liegenden Vorlage verdichteten. Um auch die niedrig siedenden Anteile aus dem in der Tonzelle sich ansammelnden Elektrolysenöl herauszuholen, wurde es im Scheidetrichter abgetrennt und mit dem Kondensat aus der gekühlten Vorlage zusammen bis auf 120° erwärmt. So wurde eine Fraktion vom Sdp. 80—82° erhalten, während das erwärmte Elektrolysenöl unter tiefgreifender Zersetzung schwarzbraun geworden war.

Die Fraktion vom Sdp. 80—82° bestand aus Cyclohexen, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> (VIII), dessen Siedepunkt von *K. v. Auwers*, *R. Hinterseber* und *W. Treppmann*<sup>1)</sup> zu 83—83,5° angegeben wird. Es wurde zur Identifizierung durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Jod und feuchtem, gelbem Quecksilberoxyd nach *L. Brunel*<sup>2)</sup> in 2-Jodcyclohexanol-(1) übergeführt, das bei 41—42° schmolz (*Brunel* 41,5—42°).

Da Cyclohexen auch bei der Elektrolyse von Salzen der Cyclohexancarbonsäure ohne Nitratzusatz entsteht, so haben wir weiterhin auf seine Isolierung verzichtet, weil ja im Verlauf derselben die uns allein interessierenden Nitrate verloren gingen.

### 4. Aufarbeitung des Rohöls.

Der orangefarbene, alkalisch reagierende Elektrolyt wurde nach Abtrennung der Ölschicht mit Äther mehrfach ausgezogen, und die ätherische Lösung nach Vereinigung mit der Ölschicht zur sicheren Entfernung saurer Bestandteile mit n. Natronlauge geschüttelt. Die

<sup>1)</sup> A. 410, 263 (1915).

<sup>2)</sup> C. r. 135, 1056 (1902); Ann. chim. [8] 6, 219 (1905).

Natronlauge färbte sich dabei rotbraun; es konnte ihr aber nach dem Ansäuern nur etwas Cyclohexancarbonsäure entzogen werden, die Ursache der Färbung blieb unbekannt.

Die ätherische Lösung wurde darauf mit Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und durch Erwärmen auf 55° vom grössten Teil des Äthers befreit; ein Teil des Cyclohexens geht dabei flüchtig. Aus 4 Elektrolysen (153,6 g Cyclohexancarbonsäure, von denen 80,7 g aus der alkalisch-wässrigen Schicht durch Ansäuern zurückgewonnen wurden; Verbrauch also 72,9 g Cyclohexancarbonsäure) wurden 58 g derartigen noch ätherhaltigen Öles gewonnen.

Es wurde nun der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen und lieferte so drei Fraktionen:

- A. Sdp.<sub>12 mm</sub> 54—74°, Hauptmenge 63—65° . . . 11,5 g  
 B. Sdp.<sub>0,001—0,05 mm</sub> 45—72°, Hauptmenge 67—69° 17,3 g  
 C. Rückstand, dunkelrot, zähflüssig, nicht ohne Zersetzung destillierbar . . . . . 11,4 g

Fraktion A besteht aus drei Stoffen, nämlich Cyclohexanol (III), Cyclohexanon (VII) und Cyclohexyl-nitrat (IV); der Gehalt an letzterem liegt, den Stickstoffbestimmungen von 1,4—1,9% entsprechend, zwischen 14 und 19%.

Zuerst wurde das Cyclohexanon abgetrennt, indem das Öl mit dem Doppelten seines Volumens an Äther verdünnt und mit Natriumhydrogensulfit geschüttelt wurde. Aus der sich fest abscheidenden Hydrogensulfit-Verbindung wurde das Cyclohexanon durch Zersetzen mit verdünnter Natronlauge freigemacht; es siedete bei 149—151°<sup>1)</sup> und sein Oxim schmolz bei 89—90°<sup>2)</sup>.

Nach dem Abtrennen der Natriumhydrogensulfit-Verbindung des Cyclohexanons wurde wieder getrocknet und nach Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert:

- a) Sdp.<sub>18 mm</sub> 64—69°, 0,7 g                      b) Sdp.<sub>18 mm</sub> 69—72°, 5,4 g

Die kleine Fraktion a) ist fast reines Cyclohexanol; ihr Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck lag bei 156—159°<sup>3)</sup> und ihr Carbanilat schmolz bei 83—84°<sup>4)</sup>.

Die Fraktion b) ist ein Gemisch von viel Cyclohexanol und wenig Cyclohexyl-nitrat, wie sich aus der Elementaranalyse ergibt:

4,855; 4,315 mg Subst. gaben 12,065; 10,705 mg CO<sub>2</sub> und 4,700; 4,200 mg H<sub>2</sub>O  
 6,020; 6,350 mg Subst. gaben 0,1372; 0,1519 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (26°, 724 mm; 27°, 724 mm)

C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N	Ber. C 49,62	H 7,64	N 9,66%
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	Ber. „ 71,93	„ 12,08	„ 0%
	Gef. „ 67,78; 67,66	„ 10,83; 10,89	„ 2,48; 2,59%

<sup>1)</sup> Sdp.<sub>768 mm</sub> 155,6—155,7°, *T. W. Richards, J. W. Shipley*, *Am. Soc.* **38**, 996 (1916).

<sup>2)</sup> Smp. 89,5—90,5°, *M. Konowalow*, *ж.* **30**, 962 (1898).

<sup>3)</sup> Sdp. 160—161°, *A. v. Baeyer*, *A.* **278**, 99 (1894).

<sup>4)</sup> Smp. 82,5°, *L. Bouveault*, *Bl. [3]* **29**, 1052 (1903).

Den Stickstoffbestimmungen nach beträgt der Gehalt an Cyclohexyl-nitrat 26,2%.

Um nun herauszufinden, weshalb es uns nicht gelang, das Cyclohexyl-nitrat aus diesem Gemisch rein zu isolieren, haben wir das bisher unbekannte Nitrat durch Umsatz von Cyclohexyl-jodid mit Silbernitrat dargestellt. Eine direkte Bildung des Nitrats aus Cyclohexanol und Nitriersäure scheitert an der Oxydierbarkeit des Cyclohexanols.

In das nach *A. v. Baeyer*<sup>1)</sup> aus Cyclohexanol und rauchender Jodwasserstoffsäure ( $d = 1,96$ ) im Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler auf dem Wasserbad dargestellte Cyclohexyl-jodid, Sdp.<sub>14 mm</sub> 70—71<sup>0</sup> 2), wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung allmählich das Anderthalbfache der berechneten Menge von entwässertem fein pulverisiertem Silbernitrat in kleinen Anteilen eingetragen, und die Mischung nach Zusatz von absolutem Äther über Nacht geschüttelt. Aus der ätherischen Lösung wurde, nach Abtrennung des Silberjodids, mit Kaliumhydrogencarbonatlösung die frei gewordene Salpetersäure entfernt, dann wurde mit Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert: aus 45 g Cyclohexyljodid wurden so 5,2 g (16,8% der Theorie) Cyclohexyl-nitrat,  $C_6H_{11} \cdot ONO_2$  erhalten; Sdp.<sub>12 mm</sub> 70—72<sup>0</sup>.

4,565; 5,470 mg Subst. gaben 8,415; 10,070 mg CO<sub>2</sub> und 2,950; 3,560 mg H<sub>2</sub>O

4,925; 4,720 mg Subst. gaben 0,4557; 0,4263 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24<sup>0</sup>, 703 mm; 22<sup>0</sup>, 716 mm)

$C_6H_{11}O_3N$	Ber. C 49,62	H 7,64	N 9,66%
	Gef. „ 50,27; 50,20	„ 7,23; 7,28	„ 9,83; 9,84%

Das Nitrat ist nicht völlig rein, und da es sich bei jeder Destillation in Cyclohexen und Salpetersäure zersetzt, so ist es kaum besser zu reinigen. Sein spez. Gewicht liegt bei  $d_{18}^{18}$  1,104. Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch; sein überhitzter Dampf verpufft lebhaft. Gegen Schlag ist es unempfindlich.

Jede Temperaturerhöhung veranlasst den Zerfall in Cyclohexen und Salpetersäure; so ist es verständlich, dass *M. Tiffeneau*<sup>3)</sup> bei einem dem unsrigen ganz analogen Versuch aus Cyclohexyl-jodid und Silbernitrat im wesentlichen nur Cyclohexen erhielt. Auch *E. C. Fortey*<sup>4)</sup> und *L. Brunel*<sup>5)</sup> gewannen bei Versuchen zur Umesterung von Cyclohexyl-chlorid mit den Silbersalzen verschiedener Säuren meist nur Cyclohexen, ohne die gewünschten Ester fassen zu können.

Es ist nun ohne weiteres klar, dass eine Trennung des Cyclohexyl-nitrats, Sdp.<sub>12 mm</sub> 70—72<sup>0</sup>, von dem ganz ähnlich siedenden

<sup>1)</sup> A. 278, 107 (1894).

<sup>2)</sup> N. Zelinsky, B. 34, 2801 (1901), Sdp.<sub>10 mm</sub> 68—68,5<sup>0</sup>.

<sup>3)</sup> C. r. 159, 773 (1915).

<sup>4)</sup> Soc. 73, 941 (1898).

<sup>5)</sup> Ann. chim. [8] 6, 200ff. (1905).

Cyclohexanol, Sdp.  $_{12\text{ mm}}$  66—68<sup>0 1)</sup> bei der vorliegenden kleinen Menge durch Destillation nicht gelingen kann, um so weniger, als das Cyclohexyl-nitrat bei jeder Destillation teilweise zersetzt wird. Ein Versuch zur chromatographischen Trennung schlug ebenfalls fehl.

Dass aber tatsächlich in der Fraktion A des Elektrolysenöls Cyclohexyl-nitrat enthalten ist, geht auch daraus hervor, dass die das Diphenylaminreagens stark blau färbende Mischung nach reduzierender Verseifung nichts anderes lieferte als Cyclohexanol; das qualitativ nachgewiesene Nitrat konnte somit keinem anderen Alkohol entsprechen.

### 5. Fraktion B.

Die Fraktion B enthielt auch nur etwa 2,6% Stickstoff, von Cyclohexyl-nitrat oder von Cyclohexan-diol-dinitrat stammend, und wurde durch Kochen mit Zinkstaub und Schwefelsäure reduziert und von Nitraten befreit. Bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf gingen 12,3 g eines farblosen Öles über, das zur Verseifung des darin vermuteten Cyclohexylesters der Cyclohexancarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$  (V), Sdp.  $_{10\text{ mm}}$  132—132,5<sup>0 1)</sup>, 6 Stunden lang mit methylalkoholischer Kalilauge gekocht wurde. Nach Abdestillieren des Methylalkohols wurde das Verseifungsprodukt mit Wasser versetzt und mit Äther ausgezogen; das Produkt trennte sich beim Destillieren in drei Fraktionen:

- a) Sdp.  $_{18\text{ mm}}$  70—80<sup>0</sup>, 4,5 g;      b) Sdp.  $_{18\text{ mm}}$  113—117<sup>0</sup>, 1,2 g;  
c) Sdp.  $_{18\text{ mm}}$  130—200<sup>0</sup>, 1,0 g

Aus den stark alkalischen, nach dem Ausäthern zurückgebliebenen Lösung gewannen wir die bei der Verseifung des Esters entstandenen 5,2 g Cyclohexancarbonsäure.

Fraktion a) war Cyclohexanol; die Hauptmenge siedete unter 18 mm Druck bei 72,5—74<sup>0</sup> und gab ein bei 111—112<sup>0</sup> schmelzendes 3,5-Dinitrobenzoat<sup>2)</sup>, und daraus eine orange-gelbe Additionsverbindung mit  $\alpha$ -Naphthylamin vom Smp. 122—123<sup>0 3)</sup>.

Fraktion b) wurde zur Spaltung des darin vermuteten Di-cyclohexyl-äthers (VI) zweimal je 4 Stunden mit 30-proz. Eisessig-Jodwasserstoff auf 135<sup>0</sup> erhitzt, nach dem Erkalten mit konz. Kalilauge stark alkalisch gemacht und nochmals 3 Stunden gekocht. Bei der Destillation des mit Hilfe von Äther herausgeholtten Öles ging zuerst Cyclohexanol über; zuletzt aber folgten 4 Tropfen vom

<sup>1)</sup> F. Fichter, W. Siegrist, Helv. **15**, 702 (1932).

<sup>2)</sup> T. Reichstein gibt, Helv. **9**, 802 (1926), für Cyclohexyl-3,5-dinitrobenzoat den Smp. 112—113<sup>0</sup> an.

<sup>3)</sup> T. Reichstein, Smp. 125—126<sup>0</sup>, loc. cit.

Sdp.<sub>17 mm</sub> 108—110°, ein noch nicht ganz reines Präparat von Di-cyclohexyl (II), dem Produkt der Kolbe'schen Kohlenwasserstoff-synthese:

3,465; 4,420 mg Subst. gaben 10,875; 13,890 mg CO<sub>2</sub> und 4,150; 5,330 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	Ber. C 86,66	H 13,34%
	Gef. „ 85,60; 85,71	„ 13,40; 13,49%

Der Kohlenwasserstoff war nicht etwa dem Ausgangsmaterial ursprünglich schon beigemischt, denn die verwendete Cyclohexan-carbonsäure (von *Th. Schuchardt & Co.*, Smp. 30°) löste sich in Natriumcarbonatlösung klar auf. Es ist interessant festzustellen, dass *Fichter* und *Siegrist*<sup>1)</sup> den Kohlenwasserstoff nur bei der Elektrolyse in saurer Lösung nachweisen konnten, nicht aber in carbonat-alkalischer, wie wir jetzt bei Gegenwart von Natriumnitrat. Wir haben vor Jahresfrist gezeigt<sup>2)</sup>, dass unter besonders günstigen Verhältnissen die Ausbeute bis über 14 % getrieben werden kann.

Fraktion c) besteht aus Di-cyclohexyl-äther nebst einem Anteil von Cyclohexan-diol.

## 6. Fraktion C.

Fraktion C, der undestillierbare Rückstand, enthielt 4,95 % Stickstoff; sie wurde durch anhaltendes Kochen mit Bariumhydrogensulfid nach *F. Fichter* und *E. Bloch*<sup>3)</sup> reduzierend verseift. Das zähflüssige Reduktionsprodukt wurde rasch mit freier Flamme destilliert; Sdp.<sub>11 mm</sub> ca. 120—180°, 1,5 g; der Rückstand war verkohlt.

Aus dem Destillat schieden sich 0,3 g Krystalle ab, die nach dem Abstreichen auf Ton dreimal aus Essigester umkrystallisiert wurden; farblose Täfelchen, Smp. 100—102°. Der Analyse nach liegt ein Cyclohexan-diol vor.

4,180; 4,240 mg Subst. gaben 9,495; 9,615 mg CO<sub>2</sub> und 3,810; 3,860 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 62,02	H 10,42%
	Gef. „ 61,95; 61,85	„ 10,20; 10,19%

Das durch Erwärmen mit Phenylisocyanat hergestellte Cyclohexan-diol-dicarbanilat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 207—209°.

4,010; 3,935 mg Subst. gaben 9,945; 9,755 mg CO<sub>2</sub> und 2,275; 2,225 mg H<sub>2</sub>O

5,210; 4,515 mg Subst. gaben 0,3822; 0,3283 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 715 mm; 21°, 716 mm)

C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 67,76	H 6,26	N 7,91%
	Gef. „ 67,64; 67,61	„ 6,35; 6,33	„ 8,01; 7,95%

Wir haben die bekannten drei isomeren Cyclohexan-diole, deren Schmelzpunkte in der Gegend von 100° liegen, nämlich cis-Cyclohexan-diol-(1,2), Smp. 104°, *L. Brunel*<sup>4)</sup>; trans-Cyclohexan-diol-(1,2),

<sup>1)</sup> *Helv.* **15**, 706 (1932).

<sup>2)</sup> *Helv.* **23**, 806 (1940).

<sup>3)</sup> *Helv.* **22**, 1534 (1939).

<sup>4)</sup> *Ann. chim.* [8] **6**, 248 (1905).

Smp. 99—100°, *Wl. Markownikoff*<sup>1)</sup>, und cis-Cyclohexan-diol-(1,4), cis-Chinit, Smp. 100—102°, *A. v. Baeyer*<sup>2)</sup>, dargestellt und mit unserem Präparat verglichen. Dabei ergab es sich, dass das cis-Cyclohexan-diol-(1,2) mit dem aus der reduzierenden Verseifung stammenden Präparat einen Mischschmelzpunkt von 101—102°, also keine Erniedrigung zeigte, während die beiden anderen im Gemisch erhebliche Erniedrigungen um ca. 30° aufwiesen.

Aus dem nach *L. Brunel* dargestellten cis-Cyclohexan-diol-(1,2) gewannen wir ein Dicarbanilat, das, aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nadelchen vom Smp. 209—210° bildete und mit dem oben beschriebenen Dicarbanilat aus dem Elektrolysenprodukt keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Nach Abtrennung der Krystalle des cis-Cyclohexan-diols-(1,2) hinterblieb noch ein zähflüssiges Öl, das wir der Elementaranalyse unterwarfen:

4,495; 4,435 mg Subst. gaben 9,605; 9,500 mg CO<sub>2</sub> und 3,810; 3,780 mg H<sub>2</sub>O

$C_6H_{12}O_3$	Ber. C 54,51	H 9,16%
$\frac{1}{2} C_6H_{12}O_2 + \frac{1}{2} C_6H_{12}O_3$	Ber. „ 58,26	„ 9,79%
	Gef. „ 58,28; 58,42	„ 9,48; 9,54%

Die Analyse beweist die Gegenwart eines Körpers mit mehr Sauerstoff als Cyclohexan-diol, aber für ein Cyclohexan-triol liegen die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff noch zu hoch. Ein hälftiges Gemisch von Cyclohexan-diol und Cyclohexan-triol entspricht ziemlich gut der Elementaranalyse. Eine Trennung der beiden durch weitere Destillation liess sich bei der geringen vorliegenden Stoffmenge und bei der grossen Zähflüssigkeit nicht durchführen; ebenso wenig gelang die Darstellung krystallisierter Abkömmlinge.

Die Entstehung eines Cyclohexan-triols bzw. eines davon abgeleiteten Dinitrats (X) oder Trinitrats entspricht aber vollständig den früheren Beobachtungen über das Auftreten von Glycerin neben Propan-diol bei der Nitrat-Misch-Elektrolyse von *n*-Buttersäure<sup>3)</sup>, Glutarsäure, Brenzweinsäure und Äthylmalonsäure<sup>4)</sup>, sowie dem noch unveröffentlichten Ergebnis der Nitrat-Misch-Elektrolyse von Adipinsäure, wobei neben Butan-diol-dinitrat nicht nur ein Butan-triol-nitrat, sondern sogar ein Butan-tetrol-nitrat (Erythrit-nitrat) auftrat.

## 7. Zusammenfassung und Schluss.

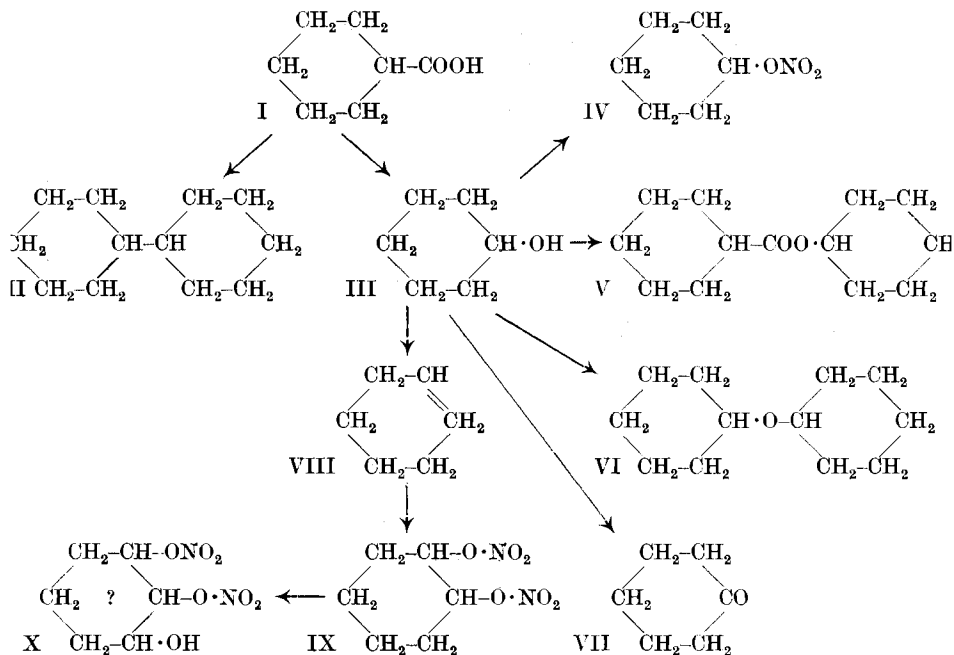
Eine schematische Zusammenstellung der Ergebnisse der Nitrat-Misch-Elektrolyse der Cyclohexancarbonsäure zeigt, dass sich diese alicyclische Säure in ihrem Verhalten den Fettsäuren anschliesst:

<sup>1)</sup> A. 302, 22 (1898).

<sup>2)</sup> A. 278, 94 (1894).

<sup>3)</sup> F. Fichter, F. Metz, *Helv.* 19, 604 (1936).

<sup>4)</sup> F. Fichter, E. Bloch, *Helv.* 22, 1534ff. (1939).



Neben den Produkten der *Kolbe'schen* Kohlenwasserstoffsynthese II und der *Hofer* und *Moest'schen* Alkoholbildung III erhalten wir, wie bei Abwesenheit von Nitraten, die aus Cyclohexanol durch Wasserabspaltung entstandenen Produkte Cyclohexen VIII und Dicyclohexyl-äther VI, das durch Weiteroxydation gebildete Cyclohexanon VII, und den durch Veresterung an der Anode auftretenden Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure V. Durch die Mitwirkung des Natriumnitrats bedingt sind die Produkte Cyclohexylnitrat IV, Cyclohexan-diol-dinitrat IX und Cyclohexan-triol-di(?)nitrat X, die aber wegen ihrer Zersetzlichkeit im Vergleich zu den analogen Produkten der Misch-Elektrolyse mit Fettsäuren nur in mässiger Ausbeute und nur bei guter Kühlung der Anode entstehen.

Wir danken dem Kuratorium der *Ciba-Stiftung* und der *Jacques Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* verbindlichst für die Gewährung von Mitteln.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie,  
Februar 1941.

### Erratum.

Helv. 24, 129 (1941), Abhandlung *P. Karrer, H. Koenig* und *R. Legler*, Textzeilen 2 und 5 von unten, lies: „*l*-Arginin“, statt „*l*-Ornithin“.