

## Werk

**Titel:** Ueber die Elektrolyse organischer Körper

**Autor:** Biehringer, J.

**Ort:** Braunschweig

**Jahr:** 1896

**PURL:** [https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110\\_0011](https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0011) | LOG\_0916

## Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)  
SUB Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen

✉ [info@digizeitschriften.de](mailto:info@digizeitschriften.de)

# Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte über die Fortschritte auf dem  
Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

Unter Mitwirkung

der Professoren Dr. J. Bernstein, Dr. W. Ebstein, Dr. A. v. Koenen,  
Dr. Victor Meyer, Dr. B. Schwalbe und anderer Gelehrten

Durch alle Buchhand-  
lungen und Postanstalten  
zu beziehen.

herausgegeben von

Wöchentlich eine Nummer.  
Preis vierteljährlich  
4 Mark.

Dr. W. Sklarek.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

XI. Jahrg.

Braunschweig, 26. December 1896.

Nr. 52.

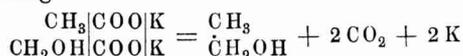
## Ueber die Elektrolyse organischer Körper.

Von Dr. Joachim Biehringer,  
Privatdocent in Braunschweig.

(Schluss.)

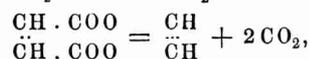
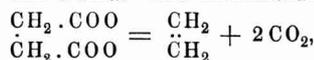
In ganz der gleichen Reaction erhielt Kolbe aus cyanessigsäurem Salz,  $\text{CH}_2(\text{CN})\text{COOMe}$ , durch Zusammenritt zweier Anionen unter Abscheidung zweier Molekeln  $\text{CO}_2$  Aethylencyanid, das Nitril der Bernsteinsäure.

Diese Synthese haben dann in jüngster Zeit die Herren W. v. Miller und Hofer auf Gemische von fettsäurem und oxyfetsäurem Salz auszudehnen versucht und thatsächlich aus einer Lösung von essig- und glycolsäurem Salz Alkohol erhalten nach der Gleichung



doch in sehr unbedeutender Menge.

Aus den zweibasischen Säuren können die Alkoholradicale, sofern sie für sich existenzfähig sind, unter Abspaltung von zwei Molekeln Kohlensäure direct isolirt werden, wobei wir natürlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe erhalten. So bekam Kekulé durch Elektrolyse der Bernsteinsäure Aethylen, durch Elektrolyse der Fumar- und Maleinsäure Acetylen:

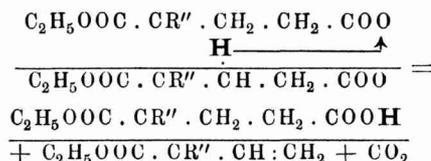


Aarland durch Elektrolyse der Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure, dreier isomerer Säuren der Formel  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2$ , den Kohlenwasserstoff  $\text{C}_3\text{H}_4$ .

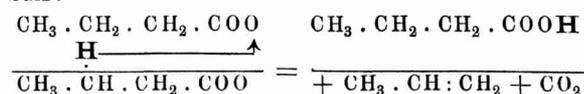
An Kolbes Synthese der freien Alkoholradicale, welche lange Zeit vereinzelt stand, haben ferner in der letzten Zeit die Herren Crum Brown und Walker angeknüpft. Sie gingen von zweibasischen Säuren aus, in denen der Wasserstoff der einen Carboxylgruppe durch Metall, der der anderen durch ein Alkoholradical ersetzt war, z. B. vom äthylmalonsäuren Kalium,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOK}$ . Da nun nach Guthrie Estergruppen durch den Strom nicht zerlegt werden, so liess sich in Anlehnung an Kolbes Synthese erwarten, dass bei der Elektrolyse das Anion, also in dem genannten Falle der Rest  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{CH}_2$

$\cdot \text{COO}$ , mit einem zweiten Anion unter Abgabe zweier Molekeln Kohlensäure reagiren würde, d. h. den neutralen Ester eines höheren Homologen derselben Säurereihe liefern würde. Thatsächlich konnten die beiden auf diese Weise eine ganze Anzahl solcher höherer, homologer Säuren aus den niedrigeren Gliedern dieser Gruppe darstellen, worüber in dieser Zeitschrift schon früher ausführlich berichtet wurde<sup>1)</sup>.

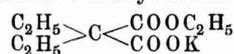
Eine hierbei auftretende Nebenreaction findet ihr Analogon bei der Elektrolyse der höheren Fettsäuren. Wie dort zwei Anionen nicht bloss unter Abspaltung einer Molekel Kohlensäure sich zum Ester vereinigen, sondern auch unter Regenerirung der Säure ungesättigte Kohlenwasserstoffe erzeugen, so können auch bei den höheren Dicarbonsäuren aus zwei Anionen eine Molekel Säure wiederhergestellt und die Ester einer ungesättigten Carbonsäure gebildet werden, nach dem Schema:



analog der Bildung des Propylens aus buttersäurem Salz:



Diäthylmalonsäures Aethylkalium



gibt z. B. bei der Elektrolyse reichlich Aethylcrotonsäureester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ .

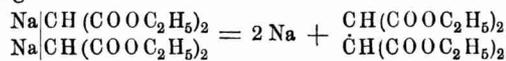
Die Herren W. v. Miller und H. Hofer haben dann weiter, auf Wurtz' Synthese gemischter Alkoholradicale gestützt, Gemische der genannten Estersalze zweibasischer Säuren mit fettsäuren Alkalien der Elektrolyse unterworfen und in durchaus analoger Reaction die Ester höherer Fettsäuren erhalten, zum Theil mit sehr guter Ausbeute<sup>2)</sup>. So giebt ein Gemisch von essig- und äthylbernsteinsäurem Kali Buttersäureäthylester.

<sup>1)</sup> Rdsch. VI, 308; IX, 100.

<sup>2)</sup> Rdsch. XI, 293.

Ausser den Säuren sind in der organischen Chemie noch eine ganze Anzahl anderer Verbindungen vorhanden, welche durch Metall vertretbare Wasserstoffatome enthalten. Es sind dies Körper, welche am gleichen Kohlenstoffatom neben Wasserstoff stark elektronegative Gruppen, wie  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_2$  enthalten. Diese üben auf die Wasserstoffatome einen acidificirenden Einfluss aus, wodurch dieser die Fähigkeit erlangt, durch Alkalimetalle vertretbar zu werden, wie der Hydroxylwasserstoff der Carbonsäuren. Dahin gehören die Nitroäthane, die Trisulfone, Malon- und Acetessigester, die  $\beta$ -Diketone und andere. Die Metallverbindungen dieser Körper werden durch den elektrischen Strom in der gleichen Weise wie die Salze zerlegt; das Metall geht an die Kathode, der Rest an die Anode, wo ohne weitere Spaltung zwei Anionen zu einer neuen Verbindung sich mit einander vereinigen können, weshalb auf diesem Wege eine Elektrosynthese möglich ist.

Die erste derartige Synthese führte 1893 Herr Mulliken mit Hilfe des Natriummalonsäureesters aus. Derselbe wird durch den Strom in der Weise zerlegt, dass das Natrium an die Kathode wandert, während die Anionen mit ihren veresterten, also elektrolitisch unwirksamen Carboxylgruppen sich paarweise vereinigen. Aus dem Natriummalonsäureester,  $\text{CHNa}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , wird so der Aethantetracarbonsäureester (der Acetylentetracarbonsäureester der Herren Bischoff und Rach) erhalten nach der Gleichung



Von den Substitutionsproducten reagirt Methyl- und Aethylmalonsäureester nach Herrn Weems in derselben Weise. Ferner giebt die Natriumverbindung des Methantricarbonsäureesters nach Mulliken einen Aethanhexacarbonsäureester und die Natriumverbindung des Acetessigesters,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , Diacetylbernsteinsäureester.

Von  $\beta$ -Diketonen wurde das Acetylaceton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , elektrolysirt und in analoger Weise in Tetraacetyläthan übergeführt.

Diese Reactionen sind den schon früher erwähnten Erscheinungen, die bei der Elektrolyse von Mercaptanen, Thiophenolen und geschwefelten Säuren eintreten, durchaus ähnlich und lassen sich auch gleich diesen auf rein chemischem Wege durch Einwirkung von Jod auf die genannten Natrium- oder die Silberverbindungen durchführen.

Dass übrigens die Bildung dieser Condensationsproducte wirklich auf dem angegebenen Wege, Spaltung der Ausgangskörper in Metall und Anion und paarweises Zusammentreten zweier Anionen, geschieht und nicht etwa auf einer Oxydationswirkung des elektrolitisch abgeschiedenen Sauerstoffs auf die Ursprungskörper nach dem Schema  $2 \text{RH} + \text{O} = 2 \text{R} + \text{H}_2\text{O}$  beruhe, hat Herr Weems zu beweisen gesucht. Er hat zu diesem Zwecke auf die letzteren verschiedene Oxydationsmittel einwirken lassen, aber niemals die genannten Condensationsproducte erhalten

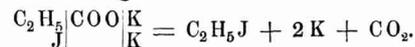
können, so dass damit die Bildung derselben auf dem Wege einer Oxydation ausgeschlossen erscheint.

Dagegen findet eine solche bei der Ueberführung des Phenylmethylpyrazolons in das Bis-pyrazolon statt nach der Gleichung  $2 \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2 + \text{O} = \text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

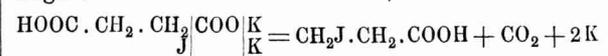
Die Nitroverbindungen verhalten sich nach der Untersuchung Herrn Zelinskis den oben genannten Körpern gleich. Das Natriumsalz des Nitro-i-propanns giebt ein Dinitrohexan.

Dagegen lieferte die Elektrolyse von Metallverbindungen der Säureamide und Imide kein Ergebniss. Herr Weems konnte aus den Lösungen nur die Ausgangskörper unverändert zurückgewinnen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Herren W. v. Miller und H. Hofer auch Versuche darüber angestellt haben, Gemische von Salzen der Fettsäuren und unorganischen Salzen zu elektrolysiren, um so durch Zusammentreten der freien Ionen Verbindungen organischer Radicale und unorganischer Reste zu erzielen. Sie erhielten auf diesem Wege in der That aus propionsaurem Kalium und Jodkalium Jodäthyl, nach der Gleichung



Ein Gemisch von neutralem, bernsteinsaurem Kalium und Jodkalium gab statt des erwarteten Dijodäthans  $\beta$ -Jodpropionsäure, deren Entstehung jedenfalls aus vorher gebildetem, saurem, bernsteinsaurem Salz erfolgte:



Propionsaures Salz mit salpétrigsaurem Natrium zusammen elektrolysirt gab etwas Nitroäthan, indem auch hier wie in den früher beschriebenen Fällen das organische Anion unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung sich mit dem unorganischen Anion vereinigt. Es ist zu erwarten, dass sich auf diesem Wege noch sehr interessante Ergebnisse werden erzielen lassen.

Ueberblicken wir die besprochenen Thatsachen nochmals, so sehen wir, dass die Elektrolyse auf dem Gebiete der organischen Chemie nur in beschränktem Umfange angewandt werden kann, dass sie aber innerhalb dieses wichtige Resultate liefert und voraussichtlich noch mehr liefern wird. Dies gilt namentlich von den Oxydations- und Reductionswirkungen des Stromes und sicher auch von den durch ihn bewirkten Substitutionserscheinungen, die erst in wenigen, aber viel versprechenden Anfängen bekannt sind. Dazu kommen weiter eine Anzahl Synthesen organischer Körper, die theilweise allerdings auch auf rein chemischem Wege ausgeführt, theilweise aber nur mit Hilfe des Stromes verwirklicht werden können.

Zu den oben beschriebenen Versuchen Herr Drechsels ist noch nachzutragen, dass Harnstoff und Phenylschwefelsäure auch mit Hilfe gleichgerichteter Ströme erhalten werden können, wenn man in die zu elektrolysirende Flüssigkeit Platinschwarz bringt. Die Platintheilchen wirken dann in der Strombahn als zahllose Elektroden, an denen