

Das Wesen der elektrochemischen Kohlenwasserstoffsynthese von Hermann Kolbe

von

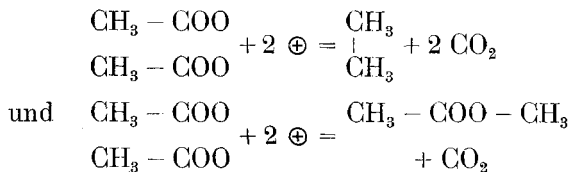
Fr. Fichter und Eduard Krummenacher.

(21. II. 1918.)

1. Das Problem.

Für die berühmte, von *Hermann Kolbe*¹⁾ im Jahre 1849 entdeckte Synthese des Aethans und seiner Homologen bei der Elektrolyse der Alkalisalze der Essigsäurereihe sind bisher zwei Erklärungsversuche diskutiert worden.

A. Crum Brown und *J. Walker*²⁾ stellen sich vollständig auf den Boden der elektrolytischen Dissoziationshypothese, und sehen das Wesen der Reaktion in der Beteiligung der Ionen. In einer verdünnten Kaliumacetatlösung wird an der Anode nur Sauerstoff entwickelt, in einer konzentrierten dagegen ein Gemisch von Kohlendioxyd und Aethan: dies wird so aufgefasst, dass in der verdünnten Lösung die entladenen Acetatanionen mit dem Lösungswasser reagieren, während in der konzentrierten Lösung die notwendige Vorbedingung zur Reaktion zweier gleichzeitig entladener Acetatanionen vorhanden ist, sodass die *Kolbe'schen* Reaktionen



verlaufen können.

Diese Vorstellung ist äusserst einfach und anschaulich (fast zu mechanisch-anschaulich, weil sie vom engen Zusammendrängen der entladenen Anionen an der kleinen Fläche der Anode Gebrauch macht), und hat sich auch auf viele andere, der *Kolbe'schen* Reaktion verwandte Fälle übertragen lassen. Darum kam sie mehr und mehr zur allgemeinen Anerkennung, und *Fr. Foerster*³⁾

¹⁾ A. 69, 257 (1849).

²⁾ A. 261, 107 (1891).

³⁾ In der zweiten Auflage seiner klassischen „Elektrochemie wässriger Lösungen“, 767–768 (Leipzig 1915).

nennt sie die zur Zeit zweckmässigste Annahme zur Deutung der *Kolbe'schen* Reaktion.

Der zweite Erklärungsversuch ist viel chemischer, und macht gar keinen Gebrauch von der Ionenhypothese; er ist ja auch viel älter, und geht im Grundgedanken direkt auf den Entdecker der Reaktion selbst zurück. *H. Kolbe* hatte die ausserordentliche Oxydationskraft einer glatten Platinanode schon vorher erkannt¹⁾, indem er die gegen die üblichen chemischen Oxydationsmittel durchaus beständige Trichlormethansulfonsäure durch elektrochemische Oxydation völlig aboxydieren konnte. Er fasste darum auch die Aethansynthese als einen Oxydationsvorgang auf.

Die Vorstellung wurde weiter entwickelt durch *E. Bourgoin*²⁾; an der Anode soll das Säureanhydrid entstehen, und durch den anodischen Sauerstoff zu Aethan und Kohlendioxyd oxydiert werden, genau so wie *P. Schutzenberger*³⁾ aus dem Essigsäureanhydrid durch Oxydation mit Baryumsuperoxyd Aethan und Kohlendioxyd erhalten hatte.

Der Vorgang liess sich indes noch mehr ins einzelne verfolgen; denn durch die Entdeckung des Acetylperoxyds bei der Einwirkung von Baryumsuperoxyd auf eine ätherische Lösung von Essigsäureanhydrid hatte *J. Brodie*⁴⁾ schon 5 Jahre früher den Schlüssel zu dem Versuch von *Schutzenberger* geboten. Die Bildung von Aethan und Kohlendioxyd erscheint demnach als eine Reaktion des Acetylperoxyds, und bei der Elektrolyse der Acetate müsste an der Anode vorübergehend Acetylperoxyd entstehen.

Die letzte Hypothese ist von *W. Loeb*⁵⁾ und von *C. Schall*⁶⁾ klar ausgesprochen worden; *C. Schall* wies auf die Analogie mit dem Verhalten der Salze von Dithiocarbonsäure hin, welche an der Anode in Supersulfide übergehen. Auch *Fr. Foerster* und *A. Piguet*⁷⁾ haben die Möglichkeit der vorübergehenden Abscheidung von Zwischenprodukten, wie Acetylperoxyd, an der Anode in Betracht gezogen, um die beobachteten Übergangswiderstände

¹⁾ A. **64**, 236 (1847); J. pr. **41**, 138 (1847).

²⁾ C. R. **65**, 892, 998 (1867); A. Ch. [4] **14**, 162 (1868).

³⁾ C. R. **61**, 487 (1868).

⁴⁾ J. **1863**, 317.

⁵⁾ Z. El. Ch. **3**, 42 (1896).

⁶⁾ Z. El. Ch. **3**, 83 (1896).

⁷⁾ Z. El. Ch. **10**, 727 (1904).

zu erklären. In ähnlichem Sinne äusserten sich *G. Preuner* und *E. B. Ludlam*¹⁾ auf Grund ihrer sorgfältigen Messungen über die Zersetzungsspannung der Essigsäure und Propionsäure.

2. Kritik der Erklärung durch Anionenentladung.

Wir bezeichneten oben die Deutung der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese durch die Entladung der Anionen als besonders einfach und anschaulich. Es ist darum nötig, dass wir auch die Mängel der Anschauung prüfen.

Die experimentellen Bedingungen, unter denen die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese verwirklicht wird, sind gleichzeitig diejenigen, welche die elektrochemische Oxydation besonders begünstigen. Nur glatte Platinanoden und glatte Iridiumanoden, also Anoden, an denen eine bedeutende Überspannung für die Sauerstoffentwicklung nötig ist, eignen sich, und auch an ihnen muss hohe Stromdichte herrschen; ferner ist niedrige Temperatur aufrecht zu erhalten. Es ist nun nicht verwunderlich, dass unter diesen Umständen stets ein nicht unbeträchtlicher Stromanteil zur zerstörenden Oxydation der sonst so beständigen Essigsäure verwandt wird, unter Bildung von Kohlendioxyd und Wasser. *H. Jahn*, der am nachdrücklichsten auf die unauflösliche Verknüpfung der vollständigen Oxydation der Essigsäure mit der Kohlenwasserstoffsynthese hinwies, konnte sogar die Verbrennungswärme der Essigsäure²⁾, und daneben die Wärmetönung der Aethanbildung aus elektrochemischen Versuchen im Calorimeter ermitteln.

Aus eigenen Erfahrungen in dieser Richtung sei hervorgehoben, dass die oxydationsbeständige Sulfoessigsäure, $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{H}$, bei der Elektrolyse ihrer Alkalisalze an der Anode nur etwa zu 1 % die typische *Kolbe*'sche Synthese unter Bildung von Aethylendisulfosäure $\text{HO}_3\text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{H}$ erfährt, während alles übrige dem zerstörenden Abbau anheimfällt³⁾.

Die ionentheoretische Erklärung der *Kolbe*'schen Synthese trägt diesem engen Zusammenhang mit der Oxydation keine Rechnung; im Gegenteil wird in den Lehrbüchern der Elektrochemie häufig der Aethansynthese und den verwandten Reaktionen ein besonderes Kapitel vorbehalten, als „Elektrolyse ioni-

¹⁾ Z. ph. Ch. **59**, 689 (1907).

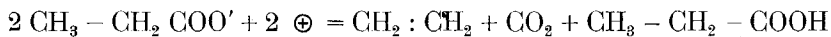
²⁾ W. **37**, 408 (1889).

³⁾ *Fr. Fichter* und *Th. Lichtenhahn*, B. **48**, 1949 (1915).

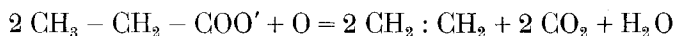
sierter organischer Verbindungen“, und dadurch eine künstliche Scheidewand gegen die elektrochemische Oxydation errichtet.

Ein schweres Bedenken gegen die Erklärung durch Ionenentladung bietet ferner das unerwartete, abweichende Verhalten der aromatischen Säuren. Eine Kaliumbenzoatlösung enthält doch genau so gut Benzoatanionen, wie eine Kaliumazetat-lösung Acetatanionen; trotzdem hat keiner der so oft wiederholten Versuche in wässriger Lösung die erwartete Diphenylsynthese ergeben, und die untergeordneten Mengen des Kohlenwasserstoffs, die *C. Schall*¹⁾ bei der Elektrolyse einer schlecht leitenden geschmolzenen Mischung von Benzoësäure und Natriumbenzoat mit hoher Klemmenspannung erhielt, dürfen kaum als überzeugender Beweis für die Durchführbarkeit der *Kolbe*'schen Reaktion gelten²⁾, umsoweniger, als die geschmolzenen Salze der Fettsäuren sich fast genau wie die gelösten Salze verhalten³⁾.

Eine besondere Schwierigkeit, auf die bisher kaum hingewiesen wurde, bietet der Fall der Propionsäure, der Buttersäure, und vieler höherer Homologen mit verzweigter Kette, durch die Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe. Stellt man sich auf den Standpunkt der Hypothese von *A. Crum Brown* und *J. Walker*, so ist diese Reaktion kaum zu verstehen; denn aus den entladenen Anionen wird nicht nur ein Kohlenwasserstoff, sondern auch Wasserstoff abgespalten, ohne dass er an der Anode nachweisbar wäre. Die gelegentlich in der Literatur⁴⁾ vorgeschlagene Gleichung



ist nur ein formaler Ausweg; *J. Petersen*⁵⁾ fasst darum die Aethylenbildung als richtige Oxydation des Anions auf:



Das Besondere an dieser Reaktion (II) ist der Umstand, dass sie auf eine gegebene Menge Propionsäure doppelt so viel Strom bzw. doppelt so viel Sauerstoff verbraucht als die Butanbildung (I):

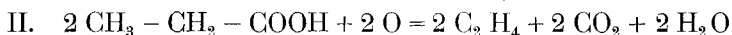
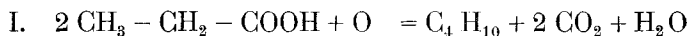
¹⁾ Z. El. Ch. **6**, 102 (1899).

²⁾ E. Berl, B. **37**, 331 (1904).

³⁾ J. Petersen, Z. El. Ch. **20**, 328 (1914).

⁴⁾ K. Elbs, Übungsbeispiele für die elektrolyt. Darst. chem. Präparate, I. Aufl., S. 49 (1902); A. Moser, Die elektrolytischen Prozesse der org. Chemie, S. 25 (1910); Fr. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, II. Aufl., S. 722 (1915).

⁵⁾ Z. ph. Ch. **33**, 99 (1900).



Die Hypothese von der Entladung der Anionen gibt gar keinen Anhaltspunkt dafür, warum im einen Fall auf 1 Anion-Äquivalent 1 Farad, im anderen 2 Farad zugeführt werden müssen.

Unbefriedigend ist endlich der Schein des Geheimnisvollen und Unnahbaren, mit dem die Hypothese von der Anionenentladung die *Kolbe'sche* Reaktion umgibt. Zweifellos sind reversible Vorgänge an den Elektroden echte elektrochemische Reaktionen, bei denen die Ionen die Hauptrolle spielen; selbst sie sind indes mit den bekannten chemischen Reaktionen der Oxydation und Reduktion vergleichbar. Eine Platinanode in der Lösung eines Acetats ist nun aber gewiss keine umkehrbare Elektrode, auch nicht, wenn an ihr Acetatanionen entladen werden, was noch gar nicht als ausgemacht gelten darf. Der Knickpunkt bei 2,54 Volt, den *Preuner*¹⁾ in der Stromspannungskurve der Essigsäure fand, kann als Beweis für die Entladung von Acetationen aufgefasst werden; aber dabei ist die Warnung von *M. Le Blanc*²⁾ wohl zu beachten: „Allerdings wird man nicht so weit gehen dürfen, jeden Knickpunkt in der Stromspannungskurve eo ipso als Beweis für die nun eintretende Teilnahme einer neuen Ionenart anzusehen; auch andere neu eintretende Vorgänge, eventuell auch Änderungen der Elektrodenoberfläche können die Ursache dafür sein.“

Ein einheitliches Bild und ein volles Verständnis des Verhaltens organischer Körper an den Elektroden ist nur möglich, wenn man die Forderung aufstellt, dass jede elektrochemische Reaktion mit rein chemischen Hilfsmitteln nachgeahmt werden kann, und dass umgekehrt jede chemische Reaktion auch elektrochemisch zu erzwingen ist. Natürlich heisst das nicht, die Reaktionen verlaufen mit beiden Hilfsmitteln ebenso glatt und mit derselben Ausbeute. Aber das Wesen der Vorgänge muss dasselbe sein, ob wir sie an einer mehr oder weniger unangreifbaren Elektrode oder mit Hilfe eines chemischen Reagens hervorrufen.

Im Lichte dieses Grundsatzes wird man die Analogie der *Kolbe'schen* Reaktion mit derjenigen von *Schutzenberger* nicht verkennen, sondern ihr im Gegenteil nachgehen, und den Zusammenhang zwischen beiden suchen.

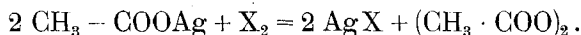
¹⁾ Z. ph. Ch. **59**, 670, 682 (1907).

²⁾ Lehrbuch der Elektrochem., 6. Aufl., S. 327–328 (1914).

3. Der Zerfall der Peroxyde.

In der älteren Literatur finden wir mehrere Hinweise auf die Kohlenwasserstoffspaltung der Peroxyde. *Schutzenberger* glaubte bei seinem oben erwähnten Versuch der Oxydation von Essigsäureanhydrid mit Baryumperoxyd nur Aethan und Kohlendioxyd erhalten zu haben. Aber schon *Darling*¹⁾ wies ihm nach, dass das Aethan stark verunreinigt sei, und alle seitherigen Experimentatoren haben die Gegenwart von Methan in dem Gasgemisch bestätigt²⁾.

Bei der Einwirkung von freiem Halogen auf Silberacetat ist die Zwischenbildung von Acetylperoxyd sehr wahrscheinlich:



*Borodin*³⁾ hat aus Silberacetat und Brom neben Kohlendioxyd Methylbromid erhalten, während *K. Birnbaum*⁴⁾ mit Jod Kohlendioxyd, Methylacetat und Acetylen gewann; bei der Nachprüfung dieser Versuche durch *A. Simonini*⁵⁾ ergab sich als Hauptprodukt Methylacetat (Acetylen wurde nicht mehr gefunden), und zwar zu 50% der nach der Gleichung



berechneten Menge, während bei der Behandlung von Silbercapronat mit Jod das normale Amylcapronat gar in einer Ausbeute von 70% entstand.

Die Kenntnis der Peroxyde ist nun aber seither wesentlich vertieft worden, und wir besitzen heute präparative Methoden zur Gewinnung dieser Körper, die es gestatten, die Zersetzung ganz direkt zu prüfen.

a) Acetylperoxyd.

Das beste Verfahren zur Darstellung von Acetylperoxyd ist nach unserer Erfahrung dasjenige von *A. M. Clover* und *C. F. Richmond*⁶⁾. Der Körper ist ausserordentlich labil und explodiert mit grosser Gewalt: Explosion heisst aber nichts anderes als Zer-

¹⁾ A. **150**, 210 (1869).

²⁾ *Fr. Fichter*, Z. El. Ch. **20**, 473 (1914).

³⁾ A. **119**, 123 (1861).

⁴⁾ A. **152**, 111 (1869).

⁵⁾ M. **13**, 320 (1892).

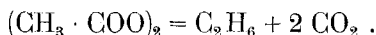
⁶⁾ Am. **29**, 179 (1903).

setzung unter Gasentwicklung. *J. U. Nef*¹⁾ glaubte, die Zersetzung als Zerfall in Essigsäureanhydrid und Sauerstoff auffassen zu sollen; das ist unrichtig und auch von vornherein unwahrscheinlich, die Gewalt der Explosion wäre bei der vergleichsweise geringen Menge des entstehenden Gases unverständlich.

Es ist uns einmal gelungen²⁾, das Acetylperoxyd in einer Stahlbombe von 20 mm Wandstärke, 20 mm Durchmesser der Bohrung, und 12 cm Länge durch äussere Erwärmung zur Explosion zu bringen. Die Gase werden durch ein Reduzierventil abgelassen, und nach Entfernung des Kohlendioxyds hinterblieb ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das folgende Zahlen lieferte:

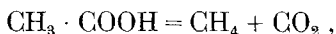
Zur Analyse	6.3 cm ³
Kontraktion	17.0 cm ³
Kohlendioxyd	10.0 cm ³
Verbrauchter Sauerstoff . .	19.8 cm ³ .

Daraus ergibt sich eine Zusammensetzung aus 3.7 cm³ (59%) Methan und 2.6 cm³ (41%) Aethan; das Ergebnis bestätigt die früheren Beobachtungen über die Reaktion von *Schutzenberger*. Der Zerfall des Acetylperoxyds vollzieht sich zum Teil nach der Gleichung



Zu einem anderen Teil entsteht Methan, dessen Bildung nur bei gleichzeitiger Erzeugung wasserstoffärmerer Produkte verständlich wird.

Die Explosionsversuche werden in hübscher Weise bekräftigt durch einen neueren, ebenfalls rein chemischen Oxydationsversuch mit Essigsäure. *M. A. Gordon*³⁾ erhielt mit Natriumper-sulfat aus Essigsäure oder Natriumacetat ein Gemisch von Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoffen, unter denen Aethan, Methan und Olefine nachgewiesen wurden. Er fasst die Methanbildung als eine katalytische Zersetzung der Essigsäure nach



die Aethanbildung als Oxydation der Essigsäure auf. Wir sehen auch hier die einfachste Erklärung in einer intermediären Bildung

¹⁾ Am. **298**, 288 (1897).

²⁾ Nachdem wir zuerst durch mehrere kleine Unfälle in drastischer Weise über die Gefährlichkeit des Acetylperoxyds belehrt worden waren.

³⁾ J. ph. Ch. **18**, 55 (1914).

von Acetylperoxyd, und die Entstehung von Methan ist lediglich der hohen Temperatur der Explosion oder Zersetzung zuzuschreiben, welche pyrogene Zersplitterungen wie in vielen ähnlichen Fällen begünstigt.

b) Propionylperoxyd.

Die schwierige Handhabung des Acetylperoxyds veranlasste uns, zur Fortsetzung der Untersuchung das Propionylperoxyd zu verwenden: denn von ihm sagt *A. M. Clover*¹⁾: „When heated to 80°, a slow effervescence sets in, which continues, until the decomposition is complete. Hydrocarbons and carbon dioxide are evolved, and the residue is a gum, which dissolves completely in sodium carbonate, and is again precipitated on acidifying.“

Das nach *A. M. Clover* und *G. F. Richmond* dargestellte Propionylperoxyd ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch. Erhitzt man es rasch auf 80°, so explodiert es; aber durch langsame Temperatursteigerung im Wasserbad lässt sich die Zersetzung bei vorsichtigem Arbeiten gegen 60° einleiten und dann so ruhig weiter führen, dass man die entwickelten Gase über Quecksilber auffangen kann. Als Zersetzungsgefäß diente uns ein kleines Fraktionierkölbchen von 2—3 cm³ Inhalt, sodass die Luft bald durch das entwickelte Gas verdrängt wurde. Nach beendeter Zersetzung bleibt immer ein dickflüssiger Rückstand.

Die qualitative Untersuchung des entstandenen Gasgemisches ergab die Gegenwart von Kohlendioxyd, normal-Butan, Methan, und Propionsäureaethylester.

Zum Nachweis des Butans wurde eine grössere Menge (ca. 1.5 Liter) des mit Lauge gewaschenen Gases durch ein mit Kohlendioxydschnee-Äther-Mischung gekühltes Kugelhörnchen hin- und hergeleitet, in welchem sich bald 1.5 cm³ flüssiges Butan verdichtet hatten. Dieses Kondensat brachten wir zum Sieden mit der Vorsicht, das entweichende Gas wieder aufzufangen: so ergab sich der Siedepunkt zu + 1°, während *J. Timmermans*²⁾ als Kochpunkt des normal-Butans + 0.6° angibt. Durch die Verbrennungsanalyse wurde im Gas das Verhältnis zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff zu 1 : 2.7 gefunden; die Formel C₄H₁₀ verlangt das Verhältnis 1 : 2.5. Der Überschuss an Wasserstoff rührt von

¹⁾ Thesis, Univ. of Michigan, Ann. Arbor 1914, p. 40.

²⁾ Bl. Belg. **25**, 300 (1911).

etwas Methan her, das sich in dem kalten verflüssigten Butan gelöst hatte.

Zum Nachweis des Methans wurde das nicht kondensierbare Gas zusammen mit ozonisiertem Sauerstoff durch ein Glasrohr geleitet, das etwas befeuchtete Gaswolle enthielt; der nach *O. Hauser* und *H. Herzfeld*¹⁾ dabei entstehende Formaldehyd war mit Hilfe von fuchsin-schwefliger Säure bei Gegenwart von viel Salzsäure²⁾ schön nachzuweisen.

Der Propionsäureaethylester ist nur in untergeordneten Mengen vorhanden, verrät sich aber sofort durch seinen Geruch. Auf folgende Weise gelang es schliesslich, auch ihn in Substanz zu fassen.

Etwa 5 gr Propionylperoxyd wurden im Kölbchen im Verlauf von 36 Stunden zersetzt, und die Gase in eine kleine Vorlage geleitet, auf der ein leistungsfähiger Rückflusskühler sass. Vorlage und Kühler werden mit Hilfe einer kleinen Eismaschine dauernd auf -10° bis -15° abgekühlt.

Von dem angenehm riechenden, nur einige Tröpfchen betragenden Kondensat wurde nach der Methode von *A. Schleiermacher*³⁾ der Siedepunkt bestimmt und zu 98° gefunden; Propionsäureaethylester $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ siedet nach *R. Schiff*⁴⁾ bei $98.8-99^{\circ}$ unter 756.9 mm. Von einer Analyse musste in an-betracht der kleinen Menge abgesehen werden.

Das quantitative Verhältnis zwischen Methan und Butan wurde durch Explosionsanalyse mit dem von Kohlendioxyd befreiten Kohlenwasserstoffgemisch ermittelt:

Zur Analyse	29.5 cm ³ Kohlenwasserstoffgemisch
Kontraktion	74.0 cm ³
Kohlendioxyd	65.5 cm ³
Verbrauchter Sauerstoff . .	110.0 cm ³

woraus sich berechnet

12.0 cm ³ Butan	40.6 % CH_4
17.5 cm ³ Methan	59.4 % C_4H_{10}
29.5 cm ³	100.0 %

1) B. **45**, 3515 (1912).

2) *H. Finckhe*, Z. f. Unters. v. Nahrsg.- u. Genussmitteln **27**, 246 (1914).

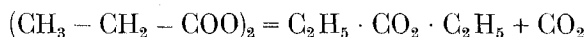
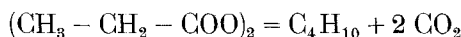
3) B. **24**, 944 (1891).

4) A. **220**, 110 (1883).

So kann schliesslich die Zusammensetzung des aus Propionylperoxyd entwickelten Gasgemisches (abgesehen vom Ester) ermittelt werden zu

CO ₂	58.4 0/0	
C ₄ H ₁₀	16.9 0/0	} 41.6 0/0
CH ₄	24.7 0/0	
	<hr/> 100.0 0/0	

Die Gleichungen für die Bildung des Butans und für die Bildung des Esters aus Propionylperoxyd lauten:



Bezüglich der Entstehung des Methans sind einstweilen nur Vermutungen möglich; es ist das Produkt der hohen Zersetzungstemperatur, die in jedem zerfallenden Partikelchen des Propionylperoxyds erreicht wird, und seine Bildung setzt die gleichzeitige Bildung eines Stoffes voraus, der weniger Wasserstoff oder mehr Wasserstoff enthält als der Propionsäurerest. Die Hypothese, dass etwa Brenztraubensäure dieser Stoff sei, würde eine Gleichung für den Reaktionsverlauf



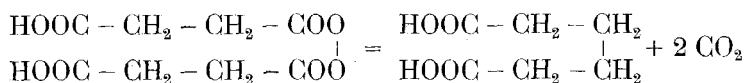
und, infolge der grossen Veränderlichkeit der Brenztraubensäure, gleichzeitig eine Erklärung für die amorphe Beschaffenheit und den Mangel an charakteristischen Eigenschaften bei dem stets zurückbleibenden dickflüssigen sauren Syrup liefern.

So lange diese Fragen nicht aufgeklärt sind, ist es unmöglich, den Anteil des Propionylperoxyds, der jeder der mindestens 3 Zersetzungsreaktionen zufällt, zu berechnen. Dem entstandenen Butan entspricht das doppelte Volumen Kohlendioxyd, und daraus lässt sich angeben, dass ziemlich genau die Hälfte des entwickelten Gesamtgases der wichtigsten Reaktion, der Butansynthese, entstammt.

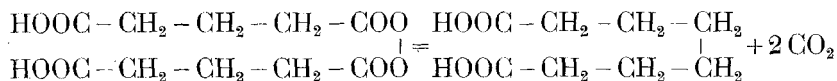
Wir kommen durch die Untersuchung des Propionylperoxyds also zum Schluss, dass, wie im Falle der Essigsäure, der normale Verlauf der *Kolbe'schen* Kohlenwasserstoffsynthese durch thermische Zersetzung des Peroxyds ziemlich genau nachgeahmt werden kann.

Der Schluss wird wesentlich unterstützt durch Untersuchungen über die Zersetzung komplizierterer Peroxyde, welche *A. M. Clover*

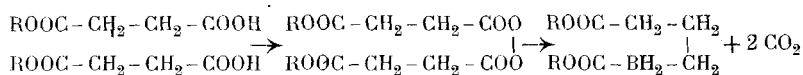
und *A. C. Houghton*¹⁾ durchgeführt haben. Das halbseitige Succinperoxyd wird durch Erhitzen in siedendem Xylol zersetzt, und ergibt dabei Kohlendioxyd und eine kleine Menge Adipinsäure



In genau derselben Weise liefert das halbseitige Glutarperoxyd in siedendem Xylol etwas Korksäure

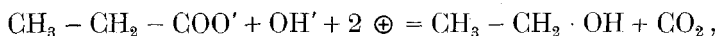


Die beiden Synthesen sind ein getreues Abbild der Elektrothesen von *A. Crum Brown* und *J. Walker*; die der Einwirkung der Anode ausgesetzten Salze der halbseitigen Ester zweibasischer Säuren würden demnach intermediär in Esterperoxyde umgewandelt und dann zersetzt



4. Die Bildung von Aethylen aus Propionsäure.

Schon weiter oben wurde darauf hingewiesen, dass für die Bildung von Aethylen eine doppelt so grosse Strommenge auf eine gegebene Menge von Propionsäure aufgewandt werden muss, als für die Bildung von Butan. Eine ganz ähnliche Überlegung gilt für die Reaktion von *H. Hofer* und *M. Moest*²⁾, die Bildung der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohole aus den Alkalisalzen der Fettsäuren bei der Elektrolyse in alkalischer Lösung; für den Fall der Propionsäure würde die Gleichung nach der Auffassung jener Autoren lauten



indem die Mitentladung des Hydroxylions in der alkalischen Lösung als Kennzeichen der Reaktion angesehen wird. Veranlasst durch eine Bemerkung von *Fr. Foerster* und *A. Piguet*³⁾ über die Zulässigkeit der Annahme von Peroxyden als Zwischen-

¹⁾ Am. **32**, 43 (1904).

²⁾ A. **323**, 284 (1902).

³⁾ Z. El. Ch. **10**, 727 (1904).

produkte haben *H. Hofer* und *M. Moest*¹⁾ noch besonders betont, dass die elektrochemische Alkoholbildung vernünftigerweise nur als Reaktion zwischen entladenen Anionen aufgefasst werden könne, und niemals auf Grund einer Oxydation der Fettsäure.

Ganz abgesehen von der Frage, ob die gleichzeitige Entladung von Anionen verschiedener Natur gerade im gewünschten Verhältnis möglich sei, wird man unwillkürlich dazu gedrängt, den grösseren Stromverbrauch bei der Alkoholbildung mit demjenigen bei der Aethylenbildung in Zusammenhang zu bringen; und wenn der Anodenvorgang als Oxydation zu deuten ist, so ist hier ein Körper als Zwischenprodukt anzunehmen, der noch mehr Sauerstoff enthält, als das Säureperoxyd.

Diese Überlegung führte uns zur Beschäftigung mit den erst in neuerer Zeit²⁾ näher bekannt gewordenen organischen Persäuren, von denen wir einstweilen die Perpropionsäure untersucht haben; wir stellten sie aus Propionsäureanhydrid durch Einwirkung von 100%igem Hydroperoxyd dar, das seinerseits nach den Angaben von *H. Ahrlé*³⁾ bereitet wurde. Während Peressigsäure äusserst explosiv ist, verpufft die Perpropionsäure bei Überhitzung ohne allzu heftige Erscheinungen.

Wir benützen wieder die oben beschriebene Stahlbombe, brachten die Perpropionsäure in einem kleinen Reagenzglas hinein, veranlassten die Verpuffung durch Erhitzen im Ölbad auf etwa 110°, und untersuchten dann die Zersetzungsprodukte durch Herauslassen der Gase aus der noch heissen Bombe. Das Gasgemisch durchstrich zuerst ein ganz kleines Waschfläschchen mit etwa 1 cm³ Wasser, und wurde dann über Quecksilber aufgefangen. Je nach der Güte des Perpropionsäurepräparates verlief die Zersetzung unter hörbarem dumpfem Knall, oder ohne solchen, und die Zusammensetzung des entweichenden Gasgemisches ist ebenfalls verschieden. Niedrigprozentige Perpropionsäure lieferte ohne Knall ein Gas, das zu $\frac{9}{10}$ aus Kohlendioxyd bestand und nur $\frac{1}{10}$ gesättigte Kohlenwasserstoffe enthielt. Der Inhalt des kleinen Waschfläschchens roch alkoholartig, gab sehr stark die Jodoform-

¹⁾ Z. El. Ch. **10**, 833 (1904).

²⁾ Benzopersäure *A. v. Baeyer* und *V. Villiger*, B. **33**, 858, 1569 (1900); fette Persäuren *J. D'Ans* und *W. Frey*, B. **45**, 1845 (1912); Z. an. Ch. **84**, 145 (1914); *J. D'Ans* und *A. Kneip*, B. **48**, 1136 (1915).

³⁾ J. pr. [2] **79**, 129 (1909).

reaktion, und eine schwache Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure; es handelt sich also augenscheinlich um ein Gemisch von Aethylalkohol und etwas Acetaldehyd.

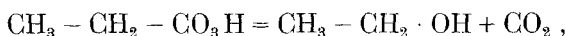
Aus hochprozentiger Perpropionsäure entstand ein Gasgemisch, das beispielsweise in einem Versuch

58.6 % Kohlendioxyd
7.5 % Aethylen
21.2 % Aethan
11.0 % Methan
1.3 % Luft

enthielt, während Alkohol nicht sicher nachzuweisen war. Um bezüglich des Aethylens keinen Irrtum zu begehen, wurde das Bromwasser, das zur Absorption gedient hatte, mit rotem Phosphor entfärbt und mit Bicarbonat neutralisiert, worauf die farblosen Öltröpfchen und der charakteristische Geruch des Aethylenbromids sofort erkennbar wurden. Bei anderen Versuchen konnten durch geeignete Anordnung die Öltröpfchen auch in der Absorptionspipette sichtbar gemacht werden.

Ausser den durch Analyse nachgewiesenen Zersetzungsprodukten wurde noch durch den Geruch die Gegenwart von Propionsäureaethylester im Rückstand wahrscheinlich gemacht.

Der explosive Zerfall der Perpropionsäure vollzieht sich diesen Erfahrungen nach auf folgendem Wege. Bei mässig hoher Zersetzungstemperatur entsteht im wesentlichen Alkohol und Kohlendioxyd



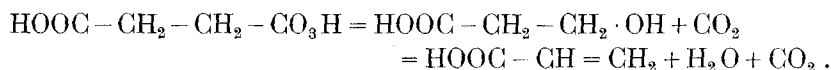
bei der höheren Temperatur einer energischeren Zersetzung aber bildet sich aus dem Alkohol Aethylen



Die beiden Reaktionen verlaufen nicht rein wegen der zerstörenden Wirkung der Explosionstemperatur auf die primären Produkte: es bilden sich, ähnlich wie bei der Zersetzung des Propionylperoxyds, Methan und Aethan, d. h. gesättigte Kohlenwasserstoffe, denen wasserstoffärmere oder sauerstoffreichere andere Produkte (Aldehyde?) entsprechen müssen.

Unsere Schlussfolgerung bezüglich der Rolle der organischen Persäuren als Zwischenprodukte bei der Bildung ungesättigter

Kohlenwasserstoffe, oder bei der Bildung von Alkohol nach *H. Hofer* und *M. Moest* wird wieder gestützt durch eine Beobachtung von *A. M. Clover* und *A. C. Houghton*: die halbseitige Succinpersäure wird durch höhere Temperatur in Kohlendioxyd, Wasser und Acrylsäure zerlegt, wobei die Autoren eine intermediäre Bildung von β -Oxypropionsäure annehmen:



Das elektrochemische Gegenstück dazu bildet die von *A. Crum Brown* und *J. Walker*¹⁾ beobachtete Entstehung von Estern der Acrylsäurereihe bei der Elektrolyse der Bernsteinsäureester-salze, und die von *Bouveault*²⁾ und von *Crichton*³⁾ näher untersuchte Bildung von Oxysäureestern als Nebenprodukten derselben Reaktion.

5. Theorie der Kolbe'schen Kohlenwasserstoffsynthese und der verwandten Reaktionen.

Wir fassen die bisher besprochenen Ergebnisse älterer und neuerer Versuche in einigen Sätzen zusammen.

I. Durch elektrochemische Oxydation an Platinanoden bei hoher Stromdichte entstehen aus Lösungen gesättigter Fettsäuren und ihrer Salze Peroxyde; dabei wird auf ein Äquivalent Fettsäure 1 Farad verbraucht.

II. Die Peroxyde der organischen Säuren sind rein chemisch bisher bereitete worden aus Säureanhydriden mit Wasserstoffperoxyd (wenn wir von der Möglichkeit der Darstellung mittels der Chloride absehen). Man muss also annehmen, dass an der Anode vorübergehend das Anhydrid der Säure zur Abscheidung kommt⁴⁾.

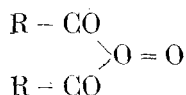
¹⁾ A. **274**, 55 (1893).

²⁾ Bl. [3] **29**, 1043 (1903).

³⁾ Soc. **89**, 929 (1906).

⁴⁾ Wasserabspaltung an arbeitenden Anoden ist schon häufig beobachtet worden, z. B. Bildung von Methylal bei der elektrochem. Oxydation des Methylalkohols, *Renard*, A. Ch. [5] **17**, 290, 303 (1879); *O. Dony-Hénault*, Z. El. Ch. **6**, 541 (1900); Synthese des Acetamidins b. d. elektrochem. Oxydation des Aethylalkohols in ammoniakalischer Lösung, Z. El. Ch. **18**, 647 (1912); Verh. d. Naturf. Ges. Basel **23**, 253 (1912); Synthese des o-Oxy-phenyläthers b. d. elektrochem. Oxydation v. Phenol, Bl. [4] **19**, 281 (1916); Bildung von Harnstoff b. d. elektrochem. Oxydation einer Lösung von Ammoniak und Ammoniumcarbonat, Verh. d. Naturf. Ges. Basel **28**, II, 66 (1917); Z. El. Ch. **24**, 41 (1918).

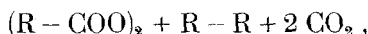
III. Der anodische Sauerstoff wirkt auf dieses Anhydrid ein wie das Wasserstoffperoxyd; das ist ein weiteres Beispiel für die schon früher¹⁾ festgestellte weitgehende Analogie zwischen anodischer Oxydation und Oxydation durch Wasserstoffperoxyd. Wenn nur das Anhydrid, nicht aber die freie Säure in das Peroxyd umgewandelt werden kann, so wird dadurch eine unsymmetrische Struktur der Peroxyde nach



nahegelegt, deren Berechtigung freilich noch anderer Stützen bedarf²⁾.

IV. Nur solche Säuren können zu Peroxyden oxydiert werden, die Anhydride zu bilden vermögen, und deren Kohlenwasserstoffrest der Wirkung des anodischen Sauerstoffs widersteht: das erklärt die Beschränkung der *Kolbe'schen* Synthese auf die gesättigten Fettsäuren. Benzoësäure wird an der Anode weitgehend zerstört³⁾ und kann deshalb nicht die *Kolbe'sche* Synthese geben.

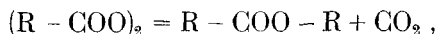
V. Die Peroxyde werden bei der Elektrolyse nach Massgabe ihrer Bildung wieder zersetzt; denn an der Oberfläche der arbeitenden Anode herrscht eine höhere Temperatur infolge der Erzeugung von Wärme durch die stets nebenher laufende völlige Verbrennung der organischen Säure (*Jahn*). Der Zerfall der Peroxyde verläuft nach dem Schema



wobei R ein einfacher Kohlenwasserstoffrest (*Kolbe*) oder der Rest eines Esters (*Crum Brown* und *Walker*) sein kann.

Auch das auf rein chemischem Wege darstellbare Benzoylperoxyd zerfällt übrigens beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Diphenyl⁴⁾.

Neben der Kohlenwasserstoffsynthese verläuft die Esterbildung



die in einzelnen Fällen zur Hauptreaktion wird.

¹⁾ *Fr. Fichter* und *R. Stocker*, B. **47**, 2006 (1914).

²⁾ Vergl. dagegen *A. v. Baejer* und *V. Villiger*, B. **33**, 3387 (1900).

³⁾ *W. Loeb*, Z. El. Ch. **2**, 663 (1896); **3**, 3 (1896).

⁴⁾ *E. Lippmann*, M. **7**, 521 (1886).

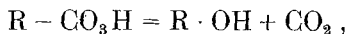
Bei der explosionsartigen direkten Zersetzung der fetten Peroxyde tritt eine Zersplitterung der Kohlenwasserstoffe unter Methanbildung ein, die bei dem langsamen und sozusagen Molekel für Molekel angreifenden Zerfall an der Anode ausbleibt.

Sowohl beim Zerfall der Peroxyde an der Anode als durch Erwärmen ist das vorübergehende Auftreten freier Alkylgruppen¹⁾ möglich, wodurch sich einige Nebenreaktionen (Esterbildung, Bildung von Alkylhalogeniden bei Gegenwart von freiem Halogen (*Borodin*)) erklären lassen.

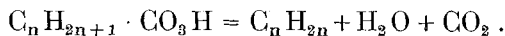
VI. Die organischen Persäuren lassen sich durch die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd sowohl auf die Anhydride als auf die Säuren bereiten; demgemäss verlangt ihre elektrochemische Bildung an einer Anode nicht unbedingt die Annahme der intermediären Entstehung von Anhydriden. Auch Peroxyde lassen sich zu Persäuren verseifen, wodurch eine dritte Möglichkeit der Bildung geboten ist.

VII. Unter Bedingungen, welche die Verseifung erleichtern, werden die Anhydride und die Peroxyde gar nicht entstehen, oder sofort wieder gespalten: die alkalische Reaktion bei der anodischen Alkoholbildung von *H. Hofer* und *M. Moest* begünstigt darum die Entstehung der Persäuren²⁾. Bei der Bildung der Persäure werden auf 1 Äquivalent Fettsäure 2 Farad verbraucht.

VIII. Die Persäuren zerfallen noch an der Oberfläche der Anode nach Massgabe ihrer Bildung in Kohlendioxyd und die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohole



oder in Kohlendioxyd, Wasser und ungesättigte Kohlenwasserstoffe



Bei der explosionsartigen direkten Zersetzung der Persäuren bilden sich dieselben ungesättigten Kohlenwasserstoffe, neben ge-

¹⁾ Eine derartige Annahme ist nicht an sich mit der Entladung von Anionen verknüpft, wie *F. Kaufler* und *C. Herzog*, B. **42**, 3858 (1909) meinen.

²⁾ Die rätselhafte und bisher unerklärte Wirkung der Neutralsalze von Sauerstoffsäuren ist vielleicht auch im Sinne einer Verseifungswirkung aufzufassen.

sättigten, durch pyrogene Reaktion entstandenen. Durch Herabsetzen der Heftigkeit der Zersetzung lassen sich die Alkohole fassen.

IX. Im Falle der Propionsäure ist die Wirkung verseifender Faktoren auf den Verlauf der Reaktion sehr hübsch zu zeigen. Elektrolysiert man ein Propionat ohne besondere Vorsichtsmassregeln, so erhält man im wesentlichen Aethylen, und nur wenig Butan, und zwar umso weniger, je verdünnter die Lösung ist¹⁾. Wählt man dagegen eine hochkonzentrierte, mit Propionsäure angesäuerte Lösung²⁾, so überwiegt der zur Butanbildung dienende Anteil den anderen; offenbar ist unter diesen Umständen die Bildung des Propionsäureanhydrids, und damit des Propionylperoxyds erleichtert, und das letztere weniger der Verseifung zu Perpropionsäure unterworfen. Reines Propionylperoxyd gibt bei der Zersetzung durch Erwärmen überhaupt kein Aethylen.

X. Im Fall der Propionsäure liegen auch elektrochemische Messungen vor, die das Auftreten der beiden Zwischenprodukte wahrscheinlich machen. *G. Preuner* und *E. R. Ludlam*³⁾ fanden in einer Lösung von Propionsäure und Kaliumpropionat vom Anodenpotential + 2.58 Volt aufwärts Wachsen der Aethylenausbeute entsprechend der Gegenwart von Perpropionsäure, und vom Anodenpotential + 2.7 Volt ab Butanbildung, entsprechend der Gegenwart von Propionylperoxyd. Die Bildung der Peroxyde und die echte *Kolbe'sche* Kohlenwasserstoffsynthese ist also schwieriger zu verwirklichen, als die Bildung der Persäuren mit ihren Zerfallprodukten, den Aethylenkohlenwasserstoffen und den Alkoholen, ein Ergebnis, das vollkommen mit allen chemischen und elektrochemischen Erfahrungen übereinstimmt.

6. Versuche mit der Sulfondiessigsäure.

Wenn die Entladung der Anionen die einzige Vorbedingung zum Zustandekommen *Kolbe'scher* Elektrosynthesen wäre, so müssten die verschiedenartigsten Abkömmlinge der Essigsäure sich zur Durchführung der Reaktion eignen. Von diesem Gesichtspunkt aus wurden seinerzeit die obenerwähnten Versuche mit

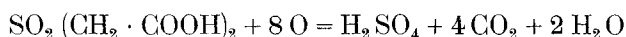
¹⁾ Z. ph. Ch. **33**, 99 (1900).

²⁾ *Zimmermann*, Diss. Giessen 1899; *A. Moser*, Elektrolyt. Prozesse der organ. Chemie S. 25 (1910).

³⁾ Z. ph. Ch. **59**, 683 (1907).

Sulfoessigsäure und Sulfopropionsäure angestellt, die aber im wesentlichen nur zur oxydativen Zerstörung der Molekeln führten ¹⁾. Wir haben nun noch ein anderes, sonst recht beständiges Substitutionsprodukt der Essigsäure in derselben Richtung untersucht, die von *J. M. Lovén* ²⁾ entdeckte Sulfondiessigsäure $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, von der wir das Kaliumsalz und das Ammoniumsalz ³⁾ zur Elektrolyse verwendeten.

An Platinanoden mit hoher Stromdichte wird das Kaliumsalz in fünffachnormaler Lösung durch Oxydation völlig zerstört, und die einzigen gut charakterisierten Produkte sind Kohlendioxyd und Schwefelsäure. Vergleicht man aber die im Verlauf der Elektrolyse entstehenden Stoffe miteinander, so ergibt sich ein Missverhältnis in dem Sinne, dass die Kohlendioxydmenge namentlich bei kurz dauernden Elektrolysen weit über die Menge der Schwefelsäure hinausgeht, die auf Grund der Oxydationsgleichung



zu erwarten wäre; das Verhältnis $\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4$ kann bis zum Wert 8 : 1 steigen. Gleichzeitig ist eine Zunahme der titrierbaren Alkalinität des (von Haus aus schwach alkalisch reagierenden) Elektrolyten bis zu einem gewissen Maximum zu beobachten. Setzt man die Elektrolyse fort, so nimmt die Alkalinität wieder ab, und schlägt bald in saure Reaktion um, und damit zusammen fällt eine Änderung des Verhältnisses von $\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4$, das sich immer mehr dem berechneten Wert 4 : 1 nähert.

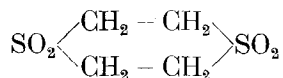
¹⁾ *Fr. Fichter*, Z. El. Ch. **20**, 471 (1914); *Fr. Fichter* und *Th. Lichtenhahn*, B. **48**, 1949 (1915).

²⁾ B. **17**, 2817 (1884).

³⁾ Die beiden bisher nicht beschriebenen Salze wurden aus dem wohl krystallisierten Baryumsulfondiacetat durch Umsetzung mit Kaliumsulfat bezw. Ammoniumsulfat gewonnen; sie sind sehr leicht löslich, und empfindlich gegen höhere Temperatur, indem sie in CO_2 und Dimethylsulfon zerfallen, d. h. in derselben Richtung wie die freie Säure. Ihre Lösungen dürfen deshalb nur im Luftstrom oder im Vakuum eingedampft werden (bei 30–50°). Die Salze hinterbleiben dabei als hübsche, weisse Krystallmassen. Das Ammoniumsalz ist zerfliesslich.

$\text{SO}_2 (\text{CH}_2 \cdot \text{COOK})_2$	Ber. K	30.21 %
	Gef. K	30.27 %
$\text{SO}_2 (\text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{NH}_4)_2$	Ber. NH_4	15.63 %
	Gef. NH_4	15.74 %

Das erwartete synthetische Produkt, das Diaethylendisulfon



war nicht in nachweisbarer Menge entstanden; unbedeutende amorphe unlösliche Ausscheidungen konnten nicht identifiziert werden.

Der Verlauf des Versuches war beim Ammoniumsalz ungefähr derselbe; doch gelang es hier, nach Zufuhr von etwa $\frac{2}{3}$ der zur völligen Zerstörung erforderlichen Strommenge, durch Vertreiben des Ammoniaks mit Hilfe von Baryumhydroxyd die unangegriffene Sulfondiessigsäure zu entfernen, und als Produkt einen leicht löslichen zähen Syrup indifferenten Natur zu isolieren, aus dem sich indes bis jetzt kein chemisches Individuum herauspräparieren liess.

Die Sulfondiessigsäure ist offenbar nicht imstande, eine synthetische Reaktion analog der *Kolbe'schen* zu geben; man kann sie in dieser Richtung mit der Benzoësäure vergleichen, bei der vermutlich die Empfindlichkeit des Kohlenwasserstoffrestes gegen Oxydation das zur Peroxydbildung nötige hohe Anodenpotential nicht aufkommen lässt. In der Sulfondiessigsäure bieten die reaktiven CH_2 -Gruppen eine Angriffsstelle für den Sauerstoff.

Aber aus unseren fruchtlosen elektrochemischen Versuchen geht noch eine andere Erklärungsweise hervor, indem in allererster Linie eine starke Kohlendioxydentwicklung und eine Abnahme der Säureäquivalente stattfindet. Genau dasselbe Bild bot seinerzeit die Elektrolyse der Sulfoessigsäure. Man muss daraus den Schluss ziehen, dass der anodische Sauerstoff zuerst die Carboxylgruppen anpackt; im Sinne der Anschauungen des fünften Abschnittes ist dies am einfachsten zu deuten durch die intermediäre Bildung einer Persäure. Für das Zustandkommen dieser Reaktion sind die Bedingungen lange nicht so eng umschrieben, als für die Bildung eines Peroxyds, und die Zerstörung der Sulfondiessigsäure kann sehr wohl auf diesem Wege eingeleitet werden, denn das erste Zerfallsprodukt der Persäure, ein Alkohol oder eine Alkoholsäure, trägt den Keim weiterer Zerstörung in sich.

7. Weitere Folgerungen aus der Peroxyd-Persäure-Hypothese.

Die Brauchbarkeit einer neuen Hypothese bewährt sich am besten dadurch, dass sie imstande ist, ein neues Licht auf bisher

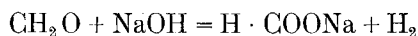
Unerklärtes zu werfen. Das möchten wir nun zu zeigen versuchen für die merkwürdige, von *Erich Müller* und *F. Hochstetter*¹⁾ beobachtete Bildung von Wasserstoff an der Anode, bei der elektrochemischen Oxydation des Methylalkohols.

Dabei sind zwei ganz verschiedene Versuche streng auseinander zu halten:

1. Es entsteht Wasserstoff an einer Platinanode, in einer Mischung von Methylalkohol und 4n-Natronlauge, neben Formaldehyd und Ameisensäure, bei einem hohen Anodenpotential, das der Entwicklung von reinem Sauerstoff entspricht.

2. Es entsteht Wasserstoff an einer Kupferanode in einer Mischung von Formaldehyd und Natronlauge, unter Bedingungen, welche einen Oxydüberzug auf der Kupferanode entstehen lassen.

Der zweite Versuch erledigt sich ohne weiteres durch die Tatsache, dass nach *O. Loew*²⁾ Formaldehyd mit Natronlauge bei Gegenwart von Cuproxyd nach



in Formiat übergeht unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung. Der Versuch von *Erich Müller* und *F. Hochstetter* ist die elektrochemische Parallele zu dieser originellen katalytischen Reaktion, die *Loew* auf einen „Schwingungszustand“ des durch Reduktion entstehenden fein verteilten Kupfers zurückführt.

Für die Prüfung unserer Hypothese kommt aber der erste Versuch in Betracht; es handelt sich dabei doch offenbar um eine energische Oxydation, das Potential der Platinanoden lässt dies ohne weiteres erkennen. Aus einem Alkohol kann sich nun, so gut wie aus einer Säure, ein peroxydartiger Stoff bilden: wir verdanken *A. v. Baeyer* und *V. Villiger*³⁾ die genaue Erforschung derartiger Abkömmlinge des Aethylalkohols, die als Diaethylperoxyd $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_2$, und als Aethylhydroperoxyd $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{H}$ bezeichnet werden. Sie entstehen aus Diaethylsulfat durch die Einwirkung von alkalischem Hydroperoxyd.

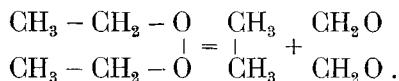
v. Baeyer und *V. Villiger* haben eine „langsame Explosion“ des Diaethylperoxyds hervorrufen können, indem sie der flüssigen Substanz in einer Kohlendioxydatmosphäre einen heissen Kupfer-

¹⁾ Z. El. Ch. **20**, 367 (1914).

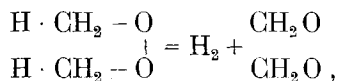
²⁾ B. **20**, 144 (1887).

³⁾ B. **33**, 3387 (1900); **34**, 738 (1901).

draht näherten, worauf sich das Peroxyd ohne Geräusch und ohne Lichtentwicklung rasch verzehrte. Als Produkte der Verbrennung traten Formaldehyd, Kohlenoxyd, und Aethan auf; man kann daraus folgendes Schema für den Zerfall ableiten:



Unter Übertragung des Schemas auf das Methylperoxyd sind als Zerfallsprodukte Formaldehyd und Wasserstoff zu erwarten



und zwar müssten auf 1 Mol. Wasserstoff 2 Mol. Formaldehyd entstehen. Die kurzen Angaben von *E. Müller* und *F. Hochstetter* erlauben es nicht, zwischen dieser und anderen Möglichkeiten jetzt schon zu entscheiden. Die direkte chemische Nachprüfung der Zerfallsgleichung hat gerade bei den Peroxyden des Methylalkohols, angesichts der enorm explosiven Eigenschaften der Stoffe, wenig Verlockendes.

Die im fünften Kapitel vereinigten Sätze geben die Anregung zu einer grossen Zahl weiterer Versuche in chemischer und in elektrochemischer Richtung, und man darf hoffen, dass wenigstens im Verlauf dieser neuen Untersuchungen das Wesen der *Kolbe'schen* Reaktion aufgeklärt wird, auch wenn die hier ausgesprochenen Gedanken den Kern noch nicht treffen.

Basel, Anorganische Abteilung der Chemischen Anstalt,
Oktober 1917.