

DAS VERHALTEN DES CYCLOHEXANS UND SEINER DERIVATE BEI ANODISCHER OXYDATION.

Von Moriaki YOKOYAMA.

Eingegangen am 5. Januar, 1933. Ausgegeben am 28. März, 1933.

Einleitung.

Dass das Benzol, der Grundkohlenwasserstoff der aromatischen Körper, unter Aufnahme von naszierendem oder katalytisch aktiviertem Wasserstoff unmittelbar in das Cyclohexan, den Grundkohlenwasserstoff der hydroaromatischen Körper, verwandelt wird, ist allgemein bekannt. Formell betrachtet ist also das Cyclohexan eine Hydroderivat des Benzols. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Cyclohexans stehen allerdings mit jenen, die man a priori von einem "Benzolderivate" erwarten würde, recht wenig im Einklang. So zeigt das Cyclohexan bei der Einwirkung von Brom ein vom Benzol verschiedenes Verhalten. Z.B. bei der Einwirkung von überschüssigen Brom auf Benzol⁽¹⁾ entsteht schon beim Kochen im Dunkeln Brombenzol, *p*-Dibrombenzol und wenig *o*-Dibrombenzol, Cyclohexan⁽²⁾ hingegen wird kaum verändert; im Sonnenlicht bildet Benzol⁽³⁾ glatt mit Brom Hexabromanlagerungsprodukt, dagegen siedendes Cyclohexan⁽²⁾ Monobromcyclohexan, 1.2-Dibromcyclohexan neben geringen Mengen verschiedener Polybromderivate. Ferner erwies sich bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid nach Friedel-Crafts Benzol als leicht substitutionsfähig durch Kohlenwasserstoffreste, während eine derartige direkte Substitution von Wasserstoffatomen, die an Kohlenstoff gebunden sind, durch Alkylreste im Cyclohexan nicht möglich ist.

Nun wird zu betrachten sein, ob die Aehnlichkeitsverhältnisse zwischen den zwei Körpern, wie sie bei der Bromsubstitutionsreaktion erkannt wurden, auch bei der elektrochemischen Oxydation in Erscheinung treten können. Doch finden sich nur lückenhafte Angaben, wenn man die Frage aufwirft, wie die Verhältnisse hierbei sind. Elektrochemische Oxydationen sind nur an aromatischen Kohlenwasserstoffen durchgeführt worden und zwar hauptsächlich von Fichter und seinen Mitarbeitern,⁽⁴⁾ welche

(1) F. Riese, *Ann.*, **164** (1872), 162, 176; Schramm, *Ber.*, **1** (1885), 606.

(2) F. Bodroux u. F. Taboury, *Compt. rend.*, **152** (1911), 1253; *Bull. Soc. Chim.*, [4] **9** (1911), 593.

(3) Faraday, der Entdecker des Benzols, kannte schon diese Reaktion.

(4) *J. Soc. Chem. Ind.*, **48** (1929), 325.

zeigten, wie die anodische Einwirkung auf den Wasserstoff im aromatischen Kern ist. Dagegen ist, soviel wir aus der Literatur ersehen konnten, bis jetzt kaum bekannt, wie das Verhalten von hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen bei der elektrochemischen Oxydation ist.

Wir wollten deshalb einen Beitrag zu diesem Fragen-Komplex liefern, indem wir uns in der vorliegenden Arbeit die Aufgabe stellten, den Verlauf der elektrochemischen Oxydation an einigen Musterbeispielen zu studieren mit dem Zweck, auf Grund der Oxysubstitutionsreaktionen am Cyclohexan die Analogien und Verschiedenheiten von aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen in ihrem Verhalten an der Anode festzustellen; wir hatten dabei die Hoffnung über die Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe einige Klarheit zu gewinnen.

Elektrochemische Oxydation des Benzols.

Ueber die elektrochemische Oxydation von Benzol wurden schon einige Untersuchungen veröffentlicht. E. Gattermann und F. Friedrichs⁽⁵⁾ elektro-oxydierten Benzol in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an Platinanoden und erhielten dabei Hydrochinon. Theodor Kempf⁽⁶⁾ zeigte die Entstehung von Chinon bei der Elektrolyse von Benzol, das in verdünnter Schwefelsäure emulsionartig verteilt war, an einer Bleidioxidanode. Fr. Fichter⁽⁴⁾ fand bei der Oxydation einer Suspension von Benzol in wässriger Schwefelsäure an Platin- oder Bleidioxidanoden neben Chinon und Hydrochinon untergeordnete Mengen von Maleinsäure und Brenzcatechin.

Da aber diese Arbeiten für unsere Zwecke nicht genügend Aufschluss boten, mussten manche der Versuche von Anfang an wiederholt werden. Eine Emulsion von 2.35 gr. (0.03 Mol.) Benzol (Kahlbaum; Sdp. 80°C. bei 757 mm; $D_4^{20} = 0.8801$; $n_D^{20} = 1.4976$) in 100 ccm n-Schwefelsäure wurde an einer cylindrischen Bleiblechanode (mit vorher frisch hergestelltem Bleidioxid-Ueberzug) mit 0.05 Amp./cm² anodischer Stromdichte unter lebhaftem Rühren (700 Touren pro Minute) in der Tonzelle oxydiert, wobei die Temperatur durch äussere Kühlung bei ca. 30°C. gehalten wurde. Der Katholyt war n-Schwefelsäure, die Kathode ein Platinblech, welches das Tondiaphragma umgab. Zur Kondensation des Benzols wurde ein kleiner Liebig'scher Kühler durch eine Bohrung des Stopfens hindurchgeführt. Die durchgesandte Strommenge betrug 10 F/Mol. Schon kurz nach Stromschluss nahm der Elektrolyt eine gelbliche Farbe an, die allmählich über gelb nach braun und dunkelrötlichbraun umschlug.

(5) *Ber.*, **2** (1897), 1942; vgl. auch Renard, *Compt. rend.*, **91** (1880), 175.

(6) D.R.P. 117251 (1899); Friedländer, **6**, 109.

A. Die gasförmigen Produkte. Die aus dem Anodenraum entwickelten Gase wurden nach der bei der elektrochemischen Oxydation von Pyridin⁽⁷⁾ erwähnten Methode möglichst sorgfältig analysiert. Denn die dauernde Kontrolle der qualitativen Beschaffenheit der Anodengase während des Verlaufes der Elektrolyse erschien geeignet, ein klares Bild von der Art des Verlaufes des ziemlich komplizierten Oxydationsprozesses zu vermitteln. Die Analysendaten sind in der folgenden Tabelle (1) zusammengestellt. In ein Diagramm (Fig. 1) eingetragen, ergaben die Werte dieser Tabelle die beistehend gezeichneten Kurven.

Tabelle 1.

Anode: Bleidioxyd; Temp.: 30°C.
 Stromstärke: 2.5 Amp.; Stromdichte: 0.05 Amp./cm².

Stdn.	Sauerstoff-coulom. (ccm.)	Anodengas (ccm.)	Aufgefangene Gase						Stromausbeute %
			CO ₂		O ₂		CO		
			ccm.	%	ccm.	%	ccm.	%	
0.5	70.8	28.8	10.5	36.4	16.8	58.2	1.5	5.4	71.2
1	70.1	31.7	18.6	58.6	11.6	36.6	1.5	4.8	83.5
1.5	70.3	30.2	20.9	69.2	8.3	27.5	1.0	3.3	88.2
2	70.5	53.0	33.4	63.0	11.2	30.0	1.2	3.1	84.1
2.5	70.5	37.4	25.0	66.9	18.1	34.1	1.5	2.9	74.3
3	70.2	58.2	32.6	56.0	22.9	39.3	2.5	4.7	67.5
3.5	70.0	64.0	31.0	48.5	30.4	47.5	2.6	4.0	56.7
4	70.7	68.1	31.0	45.5	34.4	50.5	2.7	4.0	51.4

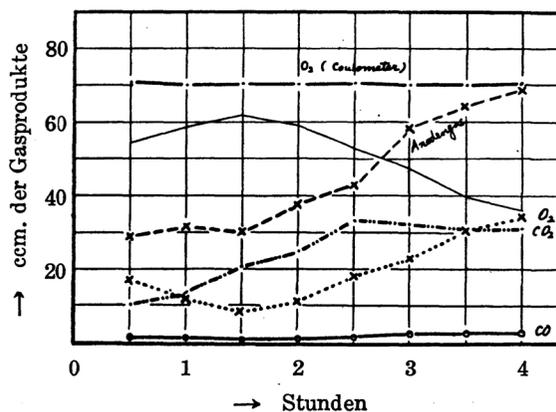


Fig. 1.

(7) Yokoyama u. Yamamoto, dieses Bulletin, 7 (1932), 28.

Wie die Tabelle (1) und die Figur (1) zeigen, werden Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd während der Elektrolyse gebildet, wobei ersteres sich am Anfang in verhältnismässig grösserer Menge entwickelt und im Laufe der Elektrolyse langsam eine stärkere Entwicklung zeigt, die aber dann wieder nachlässt, während Kohlenmonoxyd wenig und fast konstant im Verlaufe der Elektrolyse anfällt.

Die Menge des in der Zelle verbrauchten Sauerstoffs ist am Anfang gering, steigt aber deutlich sehr schnell bis zum Optimalpunkt und sinkt dann wieder langsam.

Zieht man den entweichenden Sauerstoff mit in den Bereich der Betrachtung und trägt die prozentische Zusammensetzung, wie sie sich am Schluss der einzelnen Analysenzeiten ergeben hat, in ein Diagramm (Fig. 2) ein, so stellt sich die Sauerstoffkurve als Spiegelbild der Kohlendioxydkurve dar, während die Kohlenmonoxydkurve der Abzissenachse nahezu parallel verläuft. Es geht daraus deutlich hervor, dass die im Verlaufe der Elektrolyse sinkende Sauerstoffentwicklung hauptsächlich auf Rechnung einer gesteigerten Kohlendioxydbildung zu setzen ist.

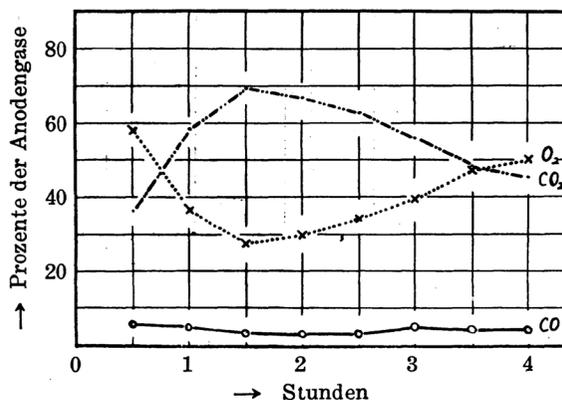


Fig. 2.

Einige Analysenresultate aus der grossen Reihe der durchgeführten Versuche, die zur Ermittlung der Einflüsse von Temperatur und Anodenmaterial bei verschiedenen Bedingungen durchgeführt worden sind, wurden in folgenden Tabellen (2, 3 und 4) zusammengestellt. Wie aus den Tabellen (1, 2, 3 und 4) und den entsprechenden Figuren (1, 3, 4 und 5) ersichtlich ist, sind die Stromausbeuten an der Bleidioxydanode viel besser als die an platinieren Platinanoden. Der Einfluss der Temperatur bei der Bleidioxydanode ist nicht so merklich, jedoch bei platinieren Platinanoden wesentlich höher. Der Temperaturkoeffizient, bezogen auf die Stromausbeute bei platinieren Platinanoden, ist um das Mehrfache grösser als der bei der Bleidioxydanode.

Tabelle 2.

Anode: Bleidioxid; Temp.: 70°C.
 Stromstärke: 2.5 Amp.; Stromdichte: 0.05 Amp./cm².

Stdn.	Sauerstoff-coulom. (ccm.)	Anodengas (ccm.)	Aufgefangene Gase						Stromausbeute %
			CO ₂		O ₂		CO		
			ccm.	%	ccm.	%	ccm.	%	
0.5	70.0	39.4	32.3	81.9	6.5	16.5	0.6	1.6	90.7
1	70.5	40.0	34.4	86.0	4.8	12.0	0.8	2.0	93.1
1.5	70.1	36.1	32.2	89.2	3.1	8.6	0.7	2.2	95.5
2	70.4	37.7	31.3	83.0	5.8	15.4	0.6	1.6	91.8
2.5	70.5	46.8	31.7	67.7	14.3	30.5	0.8	1.9	79.8
3	70.2	59.8	37.0	61.8	21.0	35.2	1.8	3.0	70.2
3.5	70.4	67.0	35.5	53.0	30.1	44.9	1.4	2.1	57.3
4	70.5	71.0	38.1	53.6	31.4	44.3	1.5	2.1	55.5

Tabelle 3.

Anode: Platiniertes Platin; Temp.: 30°C.
 Stromstärke: 2.5 Amp.; Stromdichte: 0.05 Amp./cm².

Stdn.	Sauerstoff-coulom. (ccm.)	Anodengas (ccm.)	Aufgefangene Gase						Stromausbeute %
			CO ₂		O ₂		CO		
			ccm.	%	ccm.	%	ccm.	%	
0.5	71.0	62.2	0.6	0.9	59.4	95.6	2.2	3.5	16.4
1	70.4	60.3	1.2	2.0	53.6	88.7	5.6	9.3	24.0
1.5	69.2	55.6	1.4	2.6	49.2	88.4	5.0	9.0	28.2
2	71.0	55.6	1.4	2.6	49.2	88.4	5.0	9.0	30.7
2.5	70.6	53.4	1.4	2.7	47.2	88.3	4.8	9.0	33.1
3	70.8	54.9	2.2	4.1	48.9	89.0	3.8	6.9	30.9
3.5	69.2	55.4	1.4	2.5	49.0	88.5	5.0	9.0	29.2
4	71.6	56.2	1.6	3.0	51.2	91.0	3.4	6.0	28.5

Tabelle 4.

Anode: Platiniertes Platin; Temp.: 70°C.
Stromstärke: 2.5 Amp.; Stromdichte: 0.05 Amp./cm².

Stdn.	Sauerstoff-coulom. (ccm.)	Anodengas (ccm.)	Aufgefangene Gase						Stromausbeute %
			CO ₂		O ₂		CO		
			ccm.	%	ccm.	%	ccm.	%	
0.5	71.6	42.6	7.3	16.9	35.2	82.7	0.2	0.4	50.9
1	71.5	39.6	7.2	18.1	32.2	81.3	0.2	0.5	54.9
1.5	70.2	41.6	7.0	16.8	34.3	82.3	0.3	0.9	51.2
2	72.4	47.9	9.1	19.0	38.8	80.7	0.2	0.3	46.5
2.5	72.8	52.0	10.4	20.0	41.4	79.6	0.2	0.4	42.5
3	71.2	55.7	11.8	21.2	43.6	78.2	0.3	0.6	38.8
3.5	70.0	54.9	10.4	18.9	44.3	80.8	0.2	0.3	36.1
4	70.6	60.0	11.2	18.7	48.6	81.0	0.2	0.3	31.1

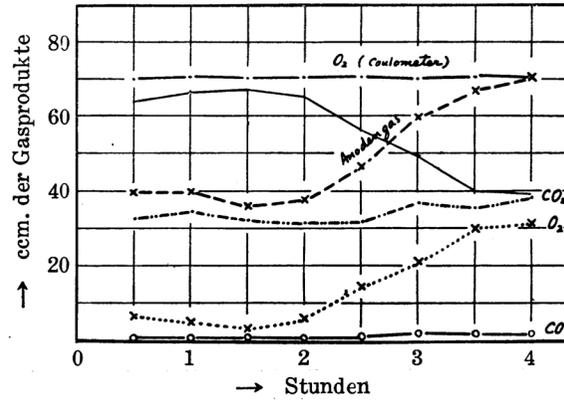


Fig. 3.

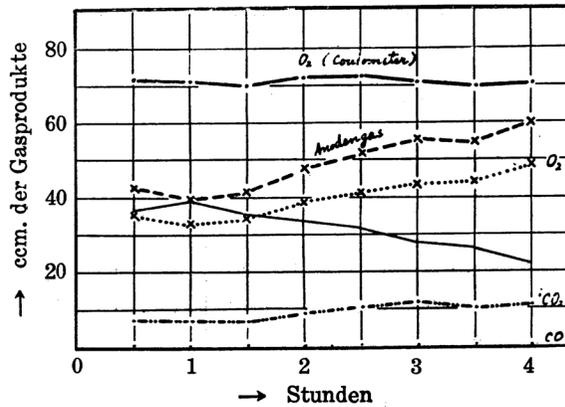


Fig. 4.

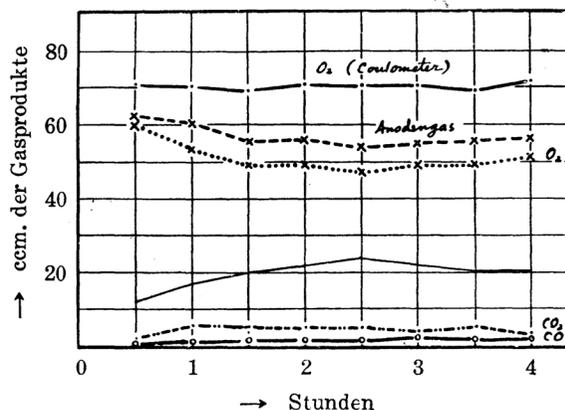


Fig. 5.

Auffällig ist die stets beobachtete Erscheinung, dass die im Anfang stark zunehmende Stromausbeute am Schluss deutlich sinkt. Es hat den Anschein, dass im Verlauf der Elektrolyse ein leicht oxydabler Körper entsteht, dessen Konzentration zunächst stark zu-, dann langsam abnimmt.

B. Behandlung der Anodenflüssigkeit. Auch bei den Versuchen über hydroaromatische Körper, bei denen der Anolyt Gegenstand der Untersuchung war, wurden die eingangs erwähnten Bedingungen grundsätzlich eingehalten.

(a) *Chinon.* Aus der stechend riechenden, rötlichbraunen Anodenflüssigkeit wurde zunächst durch Ausschütteln mit Benzol das entstandene Chinon (Schmp. 112°–115°C.) extrahiert und in der benzolischen Lösung durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure und Zinkstaub in Hydrochinon übergeführt. Aus der Zinklauge wurden dadurch etwa 0.58 gr. Hydrochinon (Schmp. 168.5°–170°C.) erhalten (aus 3 Versuchen), auf Chinon umgerechnet 6.1% des Ausgangsmaterials.

Anal.: Subst. = 2.767; CO₂ = 6.619; H₂O = 1.419 mgr.

Gef.: C = 65.24; H = 5.74 %.

Ber. für C₆H₄O₂: C = 65.42; H = 5.50 %.

(b) *Ameisensäure und Brenzcatechin.* Die mit Benzol extrahierte Lösung des Anolyten wurde hierauf ausgeäthert; nach Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein braungefärbter, stechend nach Ameisensäure riechender harzartiger Rückstand. Die ätherischen Destillate, nach der bei der elektrochemischen Oxydation von Tolu-*p*-chinon⁽⁸⁾ beschriebenen

(8) Yokoyama u. Ishikawa, dieses Bulletin, 6 (1931), 280.

Art auf Ameisensäure verarbeitet, ergaben etwa 0.01 gr. Bariumformiat (aus 2 Versuchen).

Der oben erwähnte Rückstand (Ausbeute sehr gering) wurde in wenig Wasser gelöst. Die wässrige Lösung reagierte gegen Lackmus sauer und gab mit Ferrichlorid eine typische intensive Grünfärbung, die nach Zusatz von Natriumcarbonatlösung über Violett in Rot überging; ferner liess sich durch Bleiessig ein amorphes Bleisalz ausfällen. Dem Verhalten nach handelt es sich wahrscheinlich um Brenzcatechin, das Fichte⁽⁹⁾ auch erhielt.

(c) *Maleinsäure*. Die mit Aether extrahierte Lösung des Anolyten (aus 4 Elektrolysen) wurde auf dem Wasserbade mit Bariumcarbonat gegen Lackmus neutralisiert und in der Wärme möglichst rasch abfiltriert. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft. Es hinterblieb ein schwach braun gefärbter Rückstand, der nach der Entfernung der gefärbten Stoffe durch Tierkohle aus Wasser zweimal umkrystallisiert wurde und dann kleine weisse Krystalle lieferte, die 0.15 gr. (0.4% der theoretischen Menge) wogen. Diese wurden nach dem Trocknen auf dem Toluolbade⁽⁹⁾ einer Barium-Bestimmung unterworfen.

Anal.: Subst. = 0.0782 gr. nach Abrauchen mit Schwefelsäure

BaSO₄ = 0.0681 gr.

Gef.: Ba = 51.25 %.

Ber. für C₄H₂O₄Ba + H₂O: Ba = 50.98%.

Bei dieser elektrochemischen Oxydation von Benzol an der Bleidioxidanode in verdünnter Schwefelsäure wurden die folgenden Oxydationsprodukte erhalten: Brenzcatechin, Chinon, Maleinsäure, Ameisensäure, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd.

Elektrochemische Oxydation des Cyclohexans.

Im folgenden soll gezeigt werden, wie Cyclohexan unter dem Einfluss der anodischen Oxydation verändert wird, und ein Vergleich mit dem Benzol gezogen werden.

I. Oxydation in wässrig-schwefelsauerer Emulsion. Eine innige Emulsion von 2.523 gr. [(0.03 Mol.) ; Sdp. : 80.5°–82°C. (754 mm.) ; $D_4^{25} = 0.7727$] Cyclohexan, das aus Benzol durch katalytische Reduktion in Gegenwart von reduziertem Nickel hergestellt worden war, in 100 ccm n-Schwefelsäure wurde an einer cylindrischen Bleidioxyanode bei 0.05 Amp./cm². anodischer Stromdichte oxydiert, wobei ein elektrisch geheiztes Wasserbad die

(9) Büchner, *Ann.*, **49** (1844), 72.

Temperatur bei 70°C. hielt, während sonst die Bedingungen die gleichen waren wie beim Benzol.

Die Analyse der Anodengase während der Elektrolyse ergab die hier zusammengestellten Werte. Wie man aus den Tabellen (Tabelle 5, 6 u. 7) und den entsprechenden Diagrammen (Fig. 6, 7 u. 8) ersehen kann, ist die Menge des freigesetzten Sauerstoffs in diesen Versuchen ganz besonders gross und von Anfang an fast konstant, sowohl an der Bleidioxidanode als auch an der Platinanode, d.h. die Menge des in der Zelle umgesetzten Sauerstoffs ist von Anfang an sehr klein und bleibt konstant und die Stromausbeute dementsprechend sehr gering. So ist die Stromaus-

Tabelle 5.

Anode: Bleidioxid; Temp.: 70°C.
 Stromstärke: 2.5 Amp.; Stromdichte: 0.05 Amp./cm².

Stdn.	Sauerstoff-coulom. (ccm.)	Anodengas (ccm.)	Aufgefangene Gase						Stromausbeute %
			CO ₂		O ₂		CO		
			ccm.	%	ccm.	%	ccm.	%	
0.5	79.7	75.5	1.3	1.7	74.6	98.7	—	—	6.4
1	79.6	75.6	1.6	2.1	74.0	98.4	—	—	7.0
2	81.2	73.8	0.5	0.7	72.9	98.8	0.4	0.5	8.9
3	80.3	74.6	1.0	1.4	73.2	98.1	0.4	0.5	8.8
4	80.0	72.4	0.8	1.1	71.5	98.8	0.1	0.1	10.6

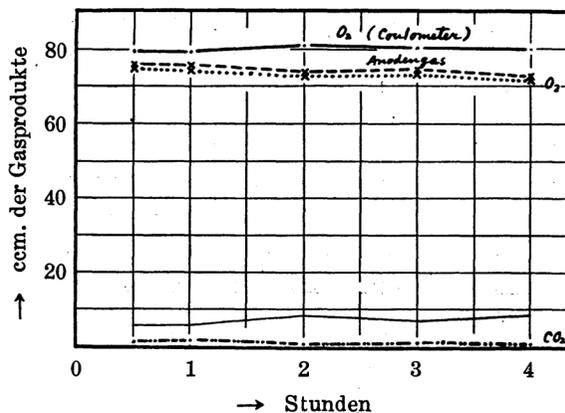


Fig. 6.

Tabelle 6.

Anode: Bleidioxid; Temp.: 30°C.
 Stromstärke: 2.5 Amp.; Stromdichte: 0.05 Amp./cm².

Stdn.	Sauerstoff-coulom. (ccm.)	Anodengas (ccm.)	Aufgefangene Gase						Stromausbeute %
			CO ₂		O ₂		CO		
			ccm.	%	ccm.	%	ccm.	%	
0.5	70.6	67.5	0.2	0.3	67.2	99.5	0.1	0.2	4.8
1	70.6	67.8	0.4	0.6	67.2	99.1	0.2	0.3	4.8
1.5	74.6	71.9	0.2	0.5	71.6	99.3	0.1	0.2	4.0
2	70.6	68.6	0.4	0.6	68.1	99.3	0.1	0.1	3.6
2.5	70.6	69.1	0.1	0.2	68.9	99.7	0.1	0.2	2.1
	70.4	68.6	0.3	0.4	68.3	99.5	0.1	0.1	3.0
3.5	69.4	68.4	0.4	0.6	68.0	99.4	—	—	2
4	73.6	71.6	0.2	0.3	71.4	99.6	0.1	0.1	3

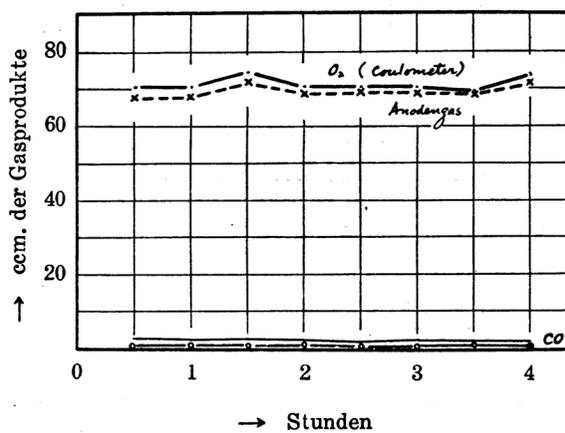


Fig. 7.

Tabelle 7.

Anode: Platiniertes Platin; Temp.: 70°C.
Stromstärke: 2.5 Amp.; Stromdichte: 0.05 Amp./cm².

Stdn.	Sauerstoff-coulom. (ccm.)	Anodengas (ccm.)	Aufgefangene Gase						Stromausbeute %
			CO ₂		O ₂		CO		
			ccm.	%	ccm.	%	ccm.	%	
0.5	79.8	80.8	3.2	4.0	77.6	96.1	—	—	2.8
1	80.0	80.7	2.2	2.8	78.5	97.4	—	—	1.9
2	78.6	79.7	2.3	2.9	77.4	97.2	—	—	2.9
3	80.1	80.1	1.7	2.1	78.4	97.8	—	—	2.1
4	80.1	80.0	1.7	2.1	78.3	97.7	—	—	2.2

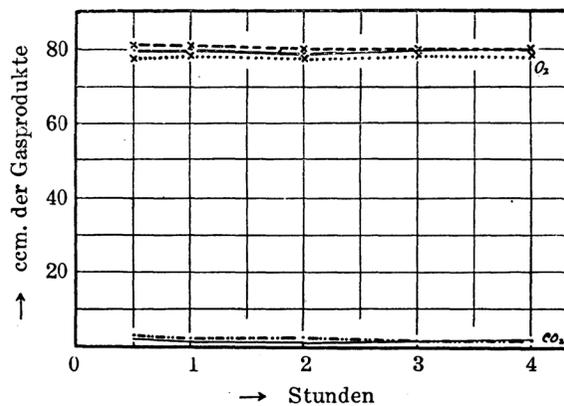


Fig. 8.

beute an Platinanoden bei niedriger Temperatur (30°C.) so gering, dass wir sie nicht einmal genauer feststellen konnten. Die Stromausbeute an Bleidioxydanoden zeigt deutlich bessere Werte als die an Platinanoden. Der Einfluss der Temperatur auf die Stromausbeute ist fast gleich bei beiden Anoden. Bei Anwendung der Bleidioxydanode wächst die Stromausbeute durch Erhöhung der Temperatur von 30°C. auf 70°C. auf etwa den doppelten Betrag. Die Einflüsse von Temperatur und Anodenmaterial sind daher quantitativ fast die gleichen wie beim Benzol.

Diese analytischen Daten lassen erkennen, dass das Cyclohexan im Vergleich zum Benzol sehr schwer elektrolytisch oxydierbar ist und dass ein wesentlicher Unterschied im Verlauf der elektrochemischen Oxydation beider Substanzen vorhanden sein muss.

Nach dem Schluss der Elektrolyse wurde der fast farblose Anolyt vom unveränderten Cyclohexan mit Hilfe des Scheidetrichters getrennt und von dem während der Elektrolyse an der Anode gefällten Bleisulfat durch Filtration befreit. Das Filtrat wurde mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess nach Entfernung des Aethers eine etwas gelb gefärbte Krystallmasse, die auf Ton getrocknet wurde und deren Ausbeute in diesem Fall sehr klein war (ca. 0.11 gr. aus 5 Elektrolysen). Die geringe Ausbeute kann man auch schon aus den gasanalytischen Daten in Tabelle (5) ersehen. (Wir werden darauf im Abschnitt 7 zurückkommen). Die Masse wurde nach der im nächsten Teil (T. II, Abschnitt 2) näher erwähnten Methode zuerst mit Benzol behandelt. Aus der in Benzol schwer löslichen Masse wurden Bernsteinsäure isoliert und eine Krystallmasse in geringer Menge, welche gegen Lackmus sauer reagierte und zwischen 142° und 157°C. schmolz; es handelte sich wahrscheinlich um ein Gemisch von Adipinsäure und Bernsteinsäure. Die isolierte Bernsteinsäure schmolz bei 178–179.5° und liess sich durch die Grünfluorescenz nach der Behandlung mit Resorcin und konz. Schwefelsäure charakterisieren. Aus dem Benzolauszug wurde eine Säure mit dem Smp. 83–91°C. erhalten. Es handelte sich vielleicht um Glutarsäure; aber die Menge war zu gering um sich genau identifizieren zu lassen. Ausserdem konnten wir nach ähnlicher Methode wie vorher Ameisensäure als Bariumsalz erhalten, die aus Mercurichlorid Mercurchlorid abschied.

II. Oxydation des Cyclohexans in Aceton-Schwefelsäure. Wenn man Cyclohexan einfach in verdünnter Schwefelsäure emulgiert und bei Zimmertemperatur an der Bleidioxydanode elektrooxydiert, so wird es nur wenig angegriffen; besser gelingt der Versuch in der Wärme (70°C.), doch sind auch dann die Stromausbeuten gering, indem viel Sauerstoff unausgenutzt bleibt, wie aus der gasanalytischen Tabelle (5) ersichtlich ist. Daher haben wir in Aceton-Schwefelsäurelösung elektrolysiert.

8.2 ccm Cyclohexan (ca. 0.075 Mol.), 32 ccm 2n-Schwefelsäure und 120 ccm Aceton wurden an der Bleidioxydanode mit 0.05 Amp./cm². anodischer Stromausbeute bei ca. 30°C., unter Anwendung von 17.5 Amp.-Std. (21 F/Mol.) und lebhafter Rührung oxydiert, wobei die Platinkathode in n-Schwefelsäure das Tondiaphragma umgab. In diesem Versuch liess sich die Gasanalyse nicht durchführen, da die Analysenergebnisse durch die Anwesenheit des als Lösungsmittel benutzten Acetons, das auch an der Anode oxydiert wurde, gefälscht wurden.

Der Anolyt wurde während der Elektrolyse allmählich über gelblich nach gelbbraun gefärbt. Nach Beendigung der Elektrolyse und vor-

sichtigem Abdestillieren des Acetons und unveränderten Cyclohexans wurde mit Aether ausgeschüttelt. Das mit Aether extrahierte Gemisch von Stoffen war weit mehr als im vorigen Fall, dem Versuche in wässrig-schwefelsaurer Emulsion. Neben viel harzartigem Oel wurden nadel-förmige Krystalle erhalten und durch Abpressen auf Ton gereinigt. Die Menge betrug ca. 0.96 gr. für 4 Einzelversuche. Die getrocknete Substanz konnte zunächst mit wenig Benzol in einen schwer (α) und einen leicht löslichen Teil (β) getrennt werden.

(α). *Die in Benzol schwer lösliche Substanz.* (α) *Adipinsäure:* Die in Benzol schwer lösliche Substanz wurde mit einer kleinen Menge kalten Wassers behandelt. Der bei dieser Behandlung nicht in Lösung gehende Rest wurde nach dreimaliger Umkrystallisation aus heissem Wasser in Form reiner Adipinsäure (0.42 gr.; 0.53%) erhalten, die bei 148–149°C. schmolz.

Anal.: Subst. = 2.988; CO₂ = 5.436; H₂O = 1.872 mgr.
Gef.: C = 49.58; H = 7.01%.
Ber. für C₆H₁₀O₄: C = 49.29; H = 6.90%.

Um die Säure weiter zu charakterisieren, verwandelten wir sie nach der von Aschan⁽¹⁰⁾ angegebenen Methode vermittelt Phosphortrichlorid in das Chlorid und dieses in das Amid, dessen Schmelzpunkt 220°C. statt 223°C. war.

(β) *Bernsteinsäure:* Das in den wässrigen Mutterlaugen zurückgebliebene Gemisch von Stoffen wurde nach dem vollständigen Trocknen auf dem Wasserbade mit wasserfreiem Aether behandelt. Aus dem in Aether schwer löslichen Teil wurde Bernsteinsäure (etwa⁽¹¹⁾ 0.31 gr.; 0.8%) erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, sowie aus Alkohol bei 181°–182.5°C. schmolz; der Mischschmelzpunkt mit einem käuflichen Präparat (von Kahlbaum) ergab keine Erniedrigung.

Anal.: Subst. = 3.645; CO₂ = 5.406; H₂O = 1.781 mgr.
Gef.: C = 40.55; H = 5.47%.
Ber. für C₄H₆O₄: C = 40.66; H = 5.13%.

(γ) *Malonsäure:* Aus dem leicht in Aether löslichen Teile haben wir Malonsäure (0.09 gr.; 0.15%) erhalten, die nach vielmaligem Umkrystallisieren aus Aether, Wasser und Benzol bei 134°–136.5°C. schmolz. Die kleinen krystallinen Tafeln färbten sich beim Erwärmen mit Essig-

(10) *Ber.*, **31** (1898), 2344; vgl. W. Borsche u. Wollemann, *Ber.*, **45** (1912), 3715.

(11) Infolge der starken Substanzverluste während der Reinigung haben wir bei allen diesen Versuchen nur Rohausbeutezahlen gegeben.

säureanhydrid gelbrot mit gelbgrüner Fluorescenz. Auf Grund dieser Beobachtungen war der Stoff Malonsäure.

(β). *Die in Benzol lösliche Substanz.* (d) *Glutarsäure:* Der in das Benzol gegangene Anteil wurde nach dem Verjagen des Benzols in Wasser gelöst und mit Bariumhydroxydlösung vorsichtig gegen Lackmus neutralisiert, wobei das in Wasser schwer⁽¹²⁾ lösliche Bariumsalz der Malonsäure (wenig) und ein leicht lösliches Bariumsalz (etwa 0.05 gr.) entstanden. Nach der Entfernung des Bariums aus der Lösung des leicht löslichen Bariumsalzes mittels Schwefelsäure wurde das Filtrat auf dem Wasserbade getrocknet. Die hierbei erhaltenen Krystalle schmolzen bei 91.5–95°C.

Anal.: Subst. = 2.926; CO₂ = 4.835; H₂O = 1.538 mgr.

Gef.: C = 45.17; H = 5.91%.

Ber. für C₅H₈O₄: C = 46.43; H = 6.10%.

Es handelt sich wahrscheinlich um Glutarsäure. Eine genaue Identifizierung dieser Substanz liess sich infolge der ausserordentlich gering anfallenden Menge nicht durchführen. Die ölige harzartige Substanz haben wir nicht näher untersucht.

Bei der elektrochemischen Oxydation von Cyclohexan (15.138 gr.) in Aceton-Schwefelsäurelösung haben wir 0.42 gr. (0.53%) Adipinsäure, 0.31 gr. (0.8%) Bernsteinsäure, 0.09 gr. (0.15%) Malonsäure und wahrscheinlich Glutarsäure isoliert. Bei der Elektrolyse in Emulsionzustand (Teil I) haben wir aus 12.615 gr. Cyclohexan ca. 0.11 gr. Krystallmasse erhalten, in der dieselben Fettsäuren wie bei der Aceton-Schwefelsäurelsg. nachgewiesen wurden.

Elektrochemische Oxydation von Cyclohexanol und Cyclohexanon.

Auf Grund der Untersuchung über die elektrochemische Oxydation des Cyclohexans kann man die intermediäre Bildung von Cyclohexanol und Cyclohexanon annehmen. Um diese Möglichkeit zu prüfen, haben wir jetzt auch den Verlauf der elektrolytischen Oxydation von Cyclohexanol und Cyclohexanon studiert.

I. Elektrochemische Oxydation des Cyclohexanols. 0.03 Mol. Cyclohexanol (Sdp. 159°–160°C.; $D_4^{25} = 0.9473$; $n_D^{25} = 1.4636$), aus Phenol durch katalytische Reduktion in Gegenwart von reduziertem Nickel dargestellt, wurde an Bleidioxidanoden unter den gleichen Bedingungen wie

(12) Roboul, *Ann. chim phys.*, (5) **14** (1878), 501.

Benzol elektrolysiert. Die angewandte Strommenge war 8 F/Mol. Die Farbe des Analyten ging allmählich über gelblich in gelb über.

A. *Die gasförmigen Produkte.* Während der Elektrolyse wurden die Anodengase nach derselben Methode wie vorher sorgfältig analysiert und die Resultate in folgender Tabelle (8) niedergelegt. Wie aus der Tabelle (8) und Figur (9) leicht ersichtlich ist, stieg am Anfang der Elektrolyse die Menge des entwickelten Kohlendioxydgases, sank aber später wieder, während die Bildung von Kohlenmonoxyd gering, aber von Anfang an fast konstant blieb.

Tabelle 8.

Anode: Bleidioxid; Temp.: 30°C.
 Stromstärke: 2.5 Amp.; Stromdichte: 0.05 Amp./cm².

Stdn.	Sauerstoff-coulom. (ccm.)	Anodengas (ccm.)	Aufgefangene Gase						Stromausbeute %
			CO ₂		O ₂		CO		
			ccm.	%	ccm.	%	ccm.	%	
0.5	70.2	11.0	2.3	20.9	8.3	75.4	0.4	3.6	88.2
1	70.5	17.7	9.8	54.8	7.4	41.8	0.6	3.4	89.5
1.5	70.4	25.1	16.3	64.9	8.2	32.7	0.6	2.4	89.4
2	70.4	26.3	16.6	63.1	9.1	34.6	0.6	2.4	87.2
2.5	70.7	34.5	19.4	56.6	14.2	41.6	0.9	2.6	80.0
3	70.3	40.0	19.6	49.0	19.6	49.0	0.8	2.0	72.2
3.5	70.4	46.3	19.9	43.0	25.3	54.7	1.1	2.4	54.1
4	17.1	48.3	19.1	39.5	28.3	58.4	0.9	1.9	59.7

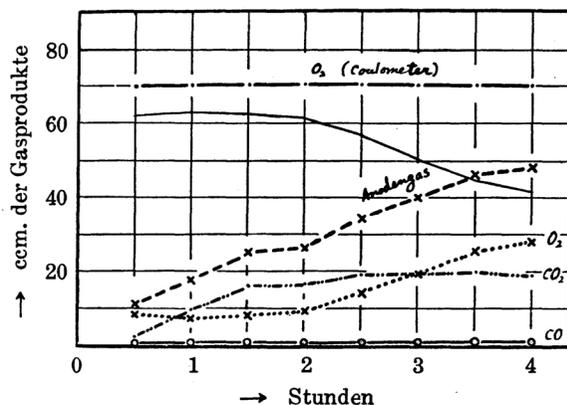


Fig. 9.

Die Stromausbeute ist in diesem Versuch verhältnismässig gut und beträgt etwa 87–90% in den ersten zwei Stunden, sinkt aber im Verlauf der Elektrolyse.

Es zeigt sich auch eine gewisse Proportionalität des Prozentgehaltes des Gases an Kohlendioxyd mit der Stromausbeute (Tabelle 8): Von 1 bis 1.5 Stunde steigt Kohlendioxydgehalt und Stromausbeute, in den folgenden Stunden sinken beide Werte. Daraus lässt sich ableiten, dass der nichtoxydable Körper, dessen Bildung die Stromausbeute erhöht, bei seinem Zerfall hauptsächlich Kohlendioxyd liefert.

B. *Behandlung des Anolyten.* (a) *Cyclohexanon*: Der etwas gelb gefärbte Anolyt wurde nach der Elektrolyse unmittelbar mit Aether mehrmals extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Aethers aus der gelb gefärbten Aetherlösung hinterblieb ein Gemisch von weissen Krystallen und einem hellgelben Oel. Durch Filtration wurde die Krystallmasse vom Oel getrennt und ergab 0.17 gr. für eine Elektrolyse, während die Flüssigkeit 1.8 gr. wog. Das gelbe Oel wurde zunächst mit einer kleinen Menge von Aether verdünnt, und dann wurde durch Behandeln mit Natriumbisulfitlösung das Cyclohexanon in die Bisulfitverbindung übergeführt, die weiterhin mit Soda zersetzt und mit Aether geschüttelt wurde. Die so erhaltene Aetherlösung hinterliess nach dem Verdampfen ein Oel vom Sdp. 152–158°C. Zur Identifizierung des Cyclohexanons wurde auf übliche Weise sein Semicarbazon dargestellt, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol zwischen 163° und 165°C. schmolz; dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem zu 166°–167°C. für Semicarbazon des Cyclohexanons von Zelinsky⁽¹³⁾ angegebenen genügend überein.

Anal.: Subst. = 3.053; CO₂ = 4.607; H₂O = 1.401 mgr.

Gef.: C = 53.81; H = 7.61%.

Ber. für C₇H₁₀ON₃: C = 54.16; H = 8.45%.

Das Oel enthielt noch andere Substanzen, die keine Bisulfitverbindung bildeten.

(b) *Cyclohexen*: Wir haben daher das Oel von 3 Elektrolysen aufgesammelt. Das gesammelte Produkt (ca. 6 gr.) wurde durch fraktionierte Destillation in drei Fraktionen zerlegt

Fraktion I.	Sdp.: 80–90°C.	ca. 0.3 gr.
Fraktion II.	Sdp.: 150–165°C.	ca. 1.5 gr.
Fraktion III.	Sdp.: 210–240°C.	ca. 0.9 gr.

(13) *Ber.*, **20** (1897) 1541.

Die erste Fraktion vom Sdp. 80–90°C. ($n_D^{18.6} = 1.4481$) erwies sich schon durch ihren eigentümlichen Geruch als Cyclohexen, das wahrscheinlich durch Wasserabspaltung⁽¹⁴⁾ aus Cyclohexanol entstanden war.

(c) *Bernsteinsäure*: Die zweite Fraktion von Sdp. 150–165°C. war der Hauptbestandteil des Destillates und bestand hauptsächlich aus Cyclohexanon und einer kleinen Menge von unverändertem Cyclohexanol, dessen Vorhandensein mit Phenylisocyanat bestätigt wurde. Aus dem Cyclohexanon wurde nach der im Teil (a) erwähnten Methode Semicarbazon (0.86 gr.) hergestellt, das zusammen mit dem im Teil (a) erhaltenen Semicarbazon (0.27 gr.) 1.12 gr. wog, entsprechend etwa 0.7 gr. (5.7%) Cyclohexanon.

Die dritte Fraktion vom Sdp. 210–240°C. (0.9 gr.) erstarrte nach dem Erkalten zum grössten Teil. Die Krystallmasse wurde nach Abpressen auf Ton getrocknet und wog 0.29 gr. Nach Umkrystallisieren aus Wasser schmolz sie bei 182–183.5°C. und erwies sich nach den folgenden Analysenresultaten als Bernsteinsäure.

Anal.: Subst. = 3.484; CO₂ = 6.874; H₂O = 2.368 mgr.

Gef.: C = 41.15; H = 5.11 %.

Ber. für C₄H₆O₄: C = 40.66; H = 5.13%.

(d) *Dicyclohexyläther*(?): Wir erhielten eine noch höher siedende Fraktion vom Sdp. 260–280°C., allerdings in so geringer Menge, dass eine gründliche Untersuchung nicht auszuführen war. Wir nehmen an, dass es sich um Dicyclohexyläther⁽¹⁵⁾ handelte.

(e) *Adipinsäure*: Was bis 300°C. nicht überdestilliert war, bestand aus einem rötlichbraun gefärbten Oel, das nach dem Erkalten fast völlig erstarrte. Die Masse wurde auf Ton von dem dunkelbraunen harzartigen Oel befreit. Das erhaltene weisse Krystallpulver reagierte sauer und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäureester den Schmelzpunkt von 148.5–150°C., war also Adipinsäure (0.72 gr.).

Anal.: Subst. = 4.038, 4.763; CO₂ = 7.228, 8.463; H₂O = 2.345, 2.394 mgr.

Gef.: C = 48.81, 49.59; H = 6.50, 7.01%.

Ber. für C₆H₁₀O₄: C = 49.29; H = 6.90%.

Ausserdem haben wir nach der schon früher mitgeteilten Methode Ameisensäure erhalten.

Die im Teil (a) beschriebene, durch Filtration vom Oel getrennte Krystallmasse (0.59 gr. aus 4 Elektrolysen) wurde nach der beim Cyclo-

(14) Wasserabspaltung an der Anode ist schon beobachtet worden, z.B. von O. Dony-Henault, *Z. Elektrochem.*, **6** (1900), 541; u.s.w.

(15) S. Komatsu u. M. Masumoto, dieses Bulletin, **5** (1930), 241; vgl. T. Ogawa, dieses Bulletin, **6** (1931), 175.

hexan erwähnten Methode behandelt und dabei 0.29 gr. Adipinsäure, 0.23 gr. Bernsteinsäure gewonnen und Malonsäure als wahrscheinlich nachgewiesen.

Unter Zusammenfassung der bisherigen Beobachtungen bei der elektrochemischen Oxydation von Cyclohexanol wurden also aus 12 gr. Ausgangsmaterial 0.7 gr. Cyclohexanon (5.7%), 0.91 gr. Adipinsäure (5.2%), 0.52 gr. Bernsteinsäure (3.9%), Malonsäure (gering), 0.3 gr. Cyclohexen (2.8%), Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd erhalten.

II. Elektrochemische Oxydation des Cyclohexanons. 2.95 gr. Cyclohexanon (0.03 Mol.; Sdp.: 157°C.; $D_4^{25} = 0.9388$; $n_D^{25} = 1.4505$), das aus Cyclohexanol durch katalytische Oxydation mit reduziertem Nickel hergestellt wurde,⁽¹⁶⁾ wurden an Bleidioxidanoden unter denselben Bedingungen wie vorher elektro-oxydiert. Die durchgesandte Strommenge betrug 8F/Mol. Der Anolyt färbte sich während der Elektrolyse gelblich.

A. *Die gasförmigen Produkte.* Im Verlaufe der Elektrolyse wurden die im Anodenraum entweichenden Gase wie vorher analysiert und die Daten in folgender Tabelle (9) wiedergegeben. Der Verlauf der Bildung von Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd und die Tatsache, dass Cyclohexanon ein sehr leicht oxydierbarer Körper ist, sind aus dieser Tabelle und dem Diagramm (10) zu ersehen. In diesem Versuch verhielt es

Tabelle 9.

Anode: Bleidioxyd; Temp.: 30°C.

Stromstärke; 2.5 Amp.; Stromdichte: 0.05 Amp./cm².

Stdn.	Sauerstoff-coulom. (ccm.)	Anodengas (ccm.)	Aufgefangene Gase						Stromausbeute %
			CO ₂		O ₂		CO		
			ccm.	%	ccm.	%	ccm.	%	
0.5	70.8	18.0	5.5	30.6	12.1	67.2	0.4	2.4	82.8
1	69.9	26.2	14.2	54.3	11.6	44.2	0.4	1.5	83.4
1.5	70.0	31.6	16.7	52.8	14.5	45.9	0.4	1.3	79.3
2	71.7	35.1	17.5	49.8	17.1	48.7	0.5	1.5	76.2
2.5	70.6	39.7	18.4	46.3	20.9	52.6	0.4	1.1	70.4
3	71.4	44.2	19.0	43.0	24.8	56.1	0.4	0.9	65.2
3.5	70.3	47.5	19.4	40.8	27.7	58.3	0.4	0.9	60.7
4	70.6	51.8	19.9	38.4	31.3	60.4	0.6	1.2	55.7

(16) S. Komatsu, S. Tanaka und T. Waida, noch nicht veröffentlicht.

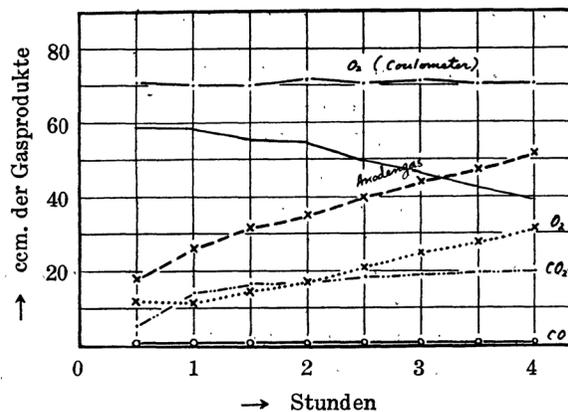


Fig. 10.

sich mit den an der Anode entwickelten Gasen sehr ähnlich wie beim Cyclohexanol. Die optimale Punkt für den Prozentgehalt an Kohlendioxyd und die Stromausbeute liegt zwischen 0.5 und 1 Stunde.

B. *Behandlung des Elektrolyten.* Die gelbliche Anolyt wurde mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Aethers haben wir etwa 1.4 gr. weisse Krystallmasse und ca. 0.5 ccm. rötlich-braunes Oel erhalten. Aus der Krystallmasse wurden ca. 0.8 gr. (18% der Theorie) Adipinsäure (Smp. 149–150°C.), 0.14 gr. (3.9%) Bernstein-säure (Smp. 181.5–183°C.) und 0.03 gr. (0.5%) Malonsäure (Smp. 133–134°C.) isoliert.

Für Adipinsäure: Anal. Subst. = 3.810; CO₂ = 6.833; H₂O = 2.345 mgr.
 Gef.: C = 48.90; H = 6.92%.
 Ber. für C₆H₁₀O₄: C = 49.29; H = 6.90%.

Für Bernsteinsäure: Anal. Subst. = 4.314; CO₂ = 6.406; H₂O = 1.858 mgr.
 Gef.: C = 40.50; H = 4.82%.
 Ber. für C₄H₆O₄: C = 40.66; H = 5.13%.

Für Malonsäure: Anal. Subst. = 2.662; CO₂ = 3.409; H₂O = 0.8336 mgr.
 Gef.: C = 34.93; H = 3.51%.
 Ber. für C₃H₄O₄: C = 34.61; H = 3.87%.

Das Oel bestand hauptsächlich aus unverändert gebliebenem Cyclohexanon.

Bei der elektrochemischen Oxydation des Cyclohexanons haben wir aus 2.95 gr. Cyclohexanon 0.8 gr. (18%) Adipinsäure, 0.14 gr. (3.9%) Bernsteinsäure, 0.03 gr. (0.5%) Malonsäure, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd erhalten.

Elektrochemische Oxydation des Cyclohexens.

Nach der Untersuchung eines vollständig aromatischen Körpers, des Benzols, und eines vollständig hydroaromatischen Körpers, des Cyclohexans, machten wir zum Vergleiche eine Reihe von Versuchen mit einem Vertreter der ungesättigt-hydroaromatischen Körper, dem Cyclohexen.

2.47 gr. (0.03 Mol.) Cyclohexen ($D_4^{25} = 0.8064$; $n_D^{25} = 1.4434$) Sdp.: 81.5–83°C. (756 mm), hergestellt aus Cyclohexanol durch Wasserabspaltung mit Hilfe von $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{(17)}$, wurden in 100 ccm. n-Schwefelsäure emulgiert und in einem Tondiaphragma an einer cylindrischen Bleianode (mit vorher frisch hergestelltem Bleidioxid-Ueberzug bei 0.05 Amp./cm² anodischer Stromdichte unter starker Rührung (ca. 700 Touren) oxydiert, wobei die Temperatur bei ca. 30°C. gehalten wurde. Die durchgesandte Strommenge betrug 10 F/Mol. Die Anodenflüssigkeit färbte sich nach dem Schluss der Versuche ziemlich gelb.

A. Die gasförmigen Produkte. Die aus dem Anodenraum entweichenden Gase wurden nach der gleichen Methode wie beim Benzol analysiert. Die Analysendaten sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Wie die Tabellen (10, 11, und 13) zeigen, werden Kohlendioxid und Kohlenmonoxid während der Elektrolyse gebildet, wobei ersteres in verhältnismässig grosser Menge entsteht, von Anfang an im Verlaufe der Elektrolyse fast konstant bleibt und später langsam weniger wird.

Aus den Tabellen und entsprechenden Diagrammen geht hervor, dass bei Verwendung von Bleidioxidanoden weit bessere Stromausbeuten erzielt werden als an platinieren Platinanoden. Der Temperaturkoeffizient bei der Elektrolyse mit Bleidioxidanoden ist viel kleiner als der für Platinanoden und beträgt nur etwa 1/3 dasselben. *Die Kurve für den bei der Elektrolyse verbrauchten Sauerstoff geht von Anfang an im Gegensatz zu der des Benzols langsam herunter.* Die anfänglich gute Stromausbeute sinkt im Verlaufe der Elektrolyse.

Aus den oben geschilderten analytischen Daten kann man daher so folgern, dass das Ausgangsmaterial und die am Anfang entstehende Substanz ein weit besserer Depolarisator ist als die im folgenden entstehenden Oxydationsprodukte. In dem Masse, wie sich dieser leichter oxydierbare Körper verringert, geht der Verbrauch an elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff zurück.

B. Die in Aether lösliche Substanz. (a) *Ameisensäure:* Die Anodenlage wurde unmittelbar nach Beendigung der Elektrolyse mit

(17) S. Komatsu, S. Tanaka und T. Waida, noch nicht veröffentlicht.

viel Aether mehrmals (etwa 25 mal) ausgeschüttelt. Nach Verdunsten der ätherischen Lösung blieb eine stechend riechende gelblich gefärbte Flüssigkeit zurück, die bald zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Die ätherischen Destillate, nach der bei der elektrochemischen Oxydation von Tolu-*p*-chinon beschriebenen Art auf Ameisensäure verarbeitet, ergaben 0.08 gr. Bariumformiat. Die krystallinische Masse wurde durch Abpressen auf Ton von öligen Beimengungen befreit. Die getrocknete Substanz (etwa 0.78 gr. für 3 Einzelversuche) wurde nach der beim Cyclohexan erwähnten Methode behandelt und dadurch die folgenden Substanzen erhalten.

Tabelle 10.

Anode: Bleidioxid; Temp.: 30°C.
 Stromstärke: 2.5 Amp.; Stromdichte: 0.05 Amp./cm².

Stdn.	Sauerstoff-coulom. (ccm.)	Anodengas (ccm.)	Aufgefangene Gase						Stromausbeute %
			CO ₂		O ₂		CO		
			ccm.	%	ccm.	%	ccm.	%	
0.5	70.3	32.5	18.2	56.0	13.0	40.0	1.3	4.0	81.5
1	70.4	45.9	23.9	52.0	19.9	43.3	2.1	4.7	71.8
1.5	70.6	46.3	23.6	51.0	21.7	46.8	1.0	2.2	69.3
2	70.2	49.3	24.2	48.6	24.2	48.6	1.4	2.8	65.5
2.5	70.5	54.5	26.2	48.1	27.3	50.1	1.0	1.9	61.2
3	70.9	55.8	23.6	42.2	31.6	56.5	0.6	1.3	56.4
3.5	70.2	55.9	20.1	35.9	34.8	62.2	1.1	1.9	50.5
4	69.8	57.6	20.4	35.4	36.2	62.8	1.0	1.8	48.2

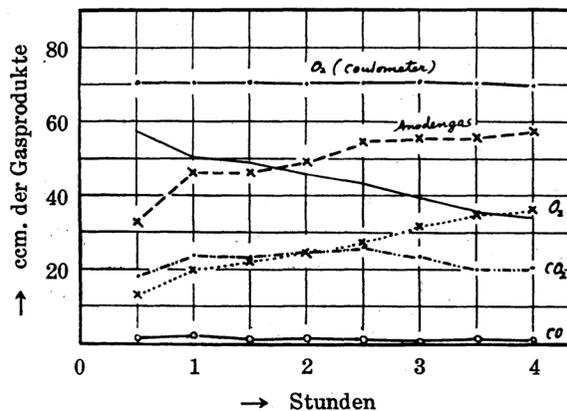


Fig. 11.

Tabelle 11.

Anode: Bleidioxyd; Temp.: 70°C.

Stromstärke: 2.5 Amp.; Stromdichte: 0.05 Amp./cm².

Stdn.	Sauerstoff-coulom. (ccm.)	Anodengas (ccm.)	Aufgefangene Gase						Stromausbeute %
			CO ₂		O ₂		CO		
			ccm.	%	ccm.	%	ccm.	%	
0.5	70.4	33.6	28.3	84.1	4.8	14.3	0.5	1.5	93.0
1	70.5	34.1	27.4	80.3	6.0	17.6	0.7	2.1	91.5
1.5	70.3	41.7	31.6	75.8	8.5	20.4	1.6	3.8	87.9
2	70.5	40.7	29.1	71.4	10.8	26.1	1.2	2.5	84.8
2.5	70.3	51.2	31.8	62.2	18.4	35.9	1.0	1.9	85.3
3	70.7	55.5	29.7	54.0	24.1	43.8	1.2	2.2	66.0
3.5	70.4	60.3	30.5	50.5	28.6	47.4	1.2	2.1	59.4
4	70.1	57.3	27.8	48.4	28.5	49.5	1.2	2.1	59.3

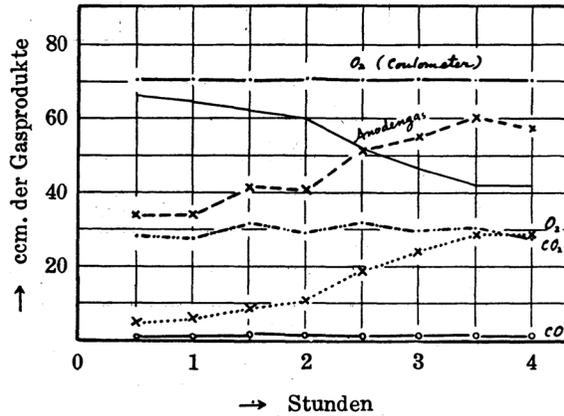


Fig. 12.

Tabelle 12.

Anode: Platiniertes Platin; Temp.: 70°C.
 Stromstärke: 2.5 Amp.; Stromdichte: 0.05 Amp./cm².

Stdn.	Sauerstoff-coulom. (ccm.)	Anodengas (ccm.)	Aufgefangene Gase						Stromausbeute %
			CO ₂		O ₂		CO		
			ccm.	%	ccm.	%	ccm.	%	
0.5	71.9	34.6	1.5	4.5	32.5	93.9	0.6	1.8	54.2
1	71.1	36.0	1.5	4.2	34.5	95.3	0.2	0.5	51.5
1.5	70.3	44.5	2.8	6.3	41.6	93.3	0.1	0.4	41.7
2	72.9	51.1	3.4	6.8	47.4	92.8	0.2	0.4	34.1
2.5	70.2	53.6	4.4	8.3	49.0	91.3	0.2	0.4	31.4
3	70.2	56.1	4.4	7.9	51.5	91.8	0.3	0.3	27.6
3.5	70.8	56.7	4.7	8.3	51.8	91.5	0.2	0.2	26.9
4	70.6	57.5	4.9	8.6	52.4	91.2	0.2	0.2	25.8

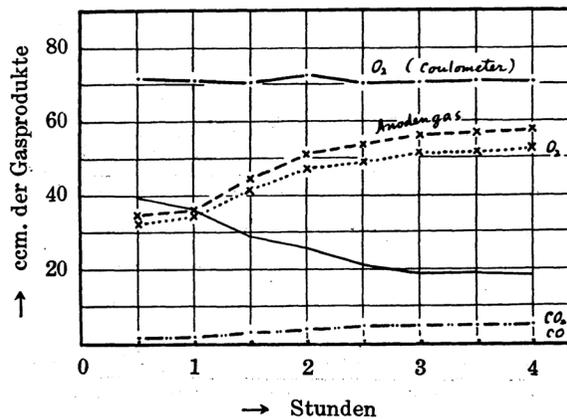


Fig. 13.

Tabelle 13.

Anode: Platiniertes Platin; Temp.: 30°C.
Stromstärke: 2.5 Amp.; Stromdichte: 0.05 Amp./cm².

Stdn.	Sauerstoff-coulom. (ccm.)	Anodengas (ccm.)	Aufgefangene Gase						Stromausbeute %
			CO ₂		O ₂		CO		
			ccm.	%	ccm.	%	ccm.	%	
0.5	70.8	58.2	2.0	3.4	55.8	96.0	0.4	0.6	21.2
1	70.0	57.7	1.6	2.8	55.7	96.7	0.4	0.5	20.5
1.5	70.8	58.7	2.0	3.4	56.3	96.0	0.4	0.6	20.5
2	68.2	57.6	2.4	4.2	54.8	95.2	0.4	0.6	19.6
2.5	70.8	61.6	2.8	4.5	58.6	95.1	0.2	0.4	17.2
3	70.2	61.8	2.4	3.9	59.2	95.8	0.2	0.3	15.8
3.5	71.0	64.3	2.6	4.0	61.5	95.7	0.2	0.3	14.0
4	69.5	64.4	2.6	4.0	61.6	95.7	0.2	0.3	11.5

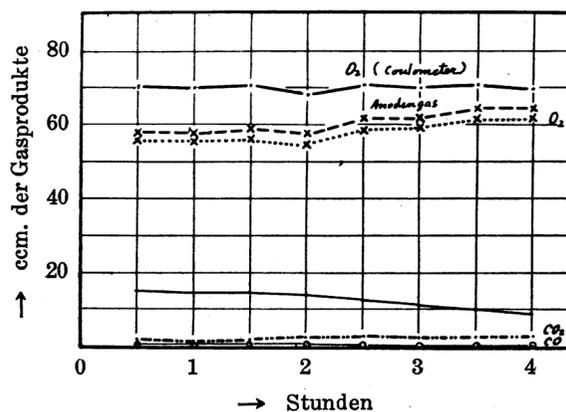


Fig. 14.

(b) *Adipinsäure*: Die Ausbeute betrug 0.87 gr., entsprechend 6.6% der Ausgangsmaterials. Der Körper schmolz nach der Umkrystallisation aus Wasser bei 148–149°C.

Anal.: Subst. = 3.375; CO₂ = 6.086; H₂O = 2.016 mgr.

Gef.: C = 49.18; H = 6.69%.

Ber. für C₆H₁₀O₄: C = 49.29; H = 6.90%.

(c) *Bernsteinsäure*: Die Ausbeute betrug 0.28 gr., entsprechend 2.9% der Theorie. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol schmolz die Substanz bei 178–181°C.

Anal.: Subst. = 3.946; CO₂ = 5.936; H₂O = 1.725 mgr.

Gef.: C = 41.02; H = 4.89 %.

Ber. für C₄H₆O₄: C = 40.66; H = 5.13 %.

Zur näheren Identifizierung wurde noch das Silbersalz hergestellt, dessen Silbergehalt analytisch ermittelt wurde:

0.1034 gr. Subst., getrocknet im Vakuum über Schwefelsäure, gaben nach dem Glühen 0.0679 gr. Silber.

Gef.: Ag = 65.67%.⁽¹⁸⁾

Ber. für C₄H₄O₄Ag: Ag = 65.03 %.

(d) *Malonsäure*: Die Ausbeute betrug 0.07 gr., entsprechend 0.4% der Theorie. Nach vielmaligem Umkrystallisieren aus Aether, Wasser und Benzol schmolzen die Krystalle bei 131.5–132.5°C.

Anal.: Subst. = 2.424; CO₂ = 3.063; H₂O = 0.7427 mgr.

Gef.: C = 34.46; H = 3.43 %.

Ber. für C₃H₄O₄: C = 34.61; H = 3.87 %.

Das Bariumsals der Malonsäure, welches zur weiteren Charakterisierung dargestellt wurde, wurde nach dem Waschen und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure der Analyse unterworfen.

0.0905 gr. ergaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure 0.0876 gr. BaSO₄.

Gef.: Ba = 56.96 %.

Ber. für C₃H₂O₄Ba: Ba = 57.40 %.

(e) *Glutarsäure*: Die der beim Cyclohexan erhaltenen Glutarsäure entsprechende Säure (Ausbeute: sehr gering) wurde auch in diesem Versuch isoliert, und schmolz bei 88–95°C.⁽¹⁹⁾ Infolge der schlechten Ausbeute konnte ich keine nähere Charakterisierung durchführen.

C. Behandlung des wässrigen Anolyten. Der Anolyt wurde zur Entfernung der Sulfationen zunächst mit Bariumhydroxydlösung und schliesslich mit Bariumcarbonataufschlammung neutralisiert. Das Filtrat enthielt eine geringe Menge einer fruchteterartigen, angenehm riechenden Substanz, deren Sicherstellung aber bisher noch nicht gelang.

Das bei der Neutralisation der Schwefelsäure entstandene Barium-

(18) Der etwas zu hohe Ag-Gehalt muss auf schwer abtrennbare Verunreinigungen (Malonsäure u.s.w.) zurückgeführt werden.

(19) V. Meyer u. P. Jacobson, „Leh. Org. Chem.,” I, [1], Seite 382 (1913).

salz behandelten wir mit Salzsäure auf dem Wasserbade, um die Bariumsalze der elektrolytisch gebildeten schwer löslichen Carbonsäuren im Bariumchlorid zu verwandeln und die Carbonsäuren frei zu machen, und filtrierten ab. Das Filtrat wurde nach dem Trocknen mit absolutem Alkohol behandelt. Von den in Alkohol gelösten Substanzen konnten wir Malon- und Bernsteinsäure leicht nachweisen.

(f) *Cyclohexanon*: Nun wurde geprüft, welche Folgen eine verkürzte Versuchsdauer (5.7 Amp.-Stdn.) bei höherer Temperatur (70°C.) hat. Die sonstigen Bedingungen waren die gleichen wie in den vorherigen Versuchen. Nach beendeter Elektrolyse war die Anodenflüssigkeit leicht gelb gefärbt und eine kleine Menge eines gelb gefärbten Oels schwamm auf dem Elektrolyten. Das Oel wurde in einem kleinen Scheidetrichter abgetrennt (3.4 gr. für 4 Einzelversuche) und nach dem Trocknen fraktioniert destilliert. Es wurden hierbei folgende zwei Hauptfraktionen erhalten:

Fraktion I.	Sdp. 80–95°C.	ca. 2.8 gr.
Fraktion II.	Sdp. 140–160°C.	wenig.

Fraktion I. Diese Fraktion war der Hauptteil des Destillates und bestand fast völlig aus unverändertem Cyclohexen.

Fraktion II. Diese angenehm kampferartig riechende Fraktion, von der nur einige Tröpfchen erhalten wurden, wurde mit Semicarbazidchlorhydrat behandelt; das dabei erhaltene, in prismatischen Nadeln krystallisierende Semicarbazon schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 162–163°C. Eine Mischprobe mit Semicarbazon des Cyclohexanons zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Es handelte sich wahrscheinlich um ein Semicarbazon des Cyclohexanons von Zelinsky.⁽⁴⁸⁾

Aus der wässrigen Schicht hatten wir durch Ausäthern (aus diesen 4 Elektrolysen) 0.22 gr. eines Gemisches von Säuren erhalten, wie oben schon geschildert wurde.

Bei der elektrolytischen Oxydation von Cyclohexen konnten wir somit aus 7.41 gr. Cyclohexen 0.33 gr. (6.6%) Adipinsäure, 0.16 gr. (2.9%) Bernsteinsäure, 0.07 gr. (0.3%) Malonsäure, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und eine geringe Menge von Cyclohexanon und Glutarsäure isolieren.

Elektrochemische Oxydation des Cyclohexandiols.

Um die Bildungsweise der gefundenen kleinen Mengen von Cyclohexanon bei der elektrochemischen Oxydation von Cyclohexen zu untersuchen, stellten wir die im weiteren geschilderten Versuche an.

0.03 Mol. (3.4224 gr.) Cyclohexandiol (Smp.: 99–101°C.), das aus Cyclohexen durch Oxydation mit Peressigsäure hergestellt wurde,⁽²⁰⁾ wurden in 100 ccm. n-Schwefelsäure unter kräftiger Rührung an der Bleidioxydanode bei einer Anodenstromdichte von 0.05 Amp./cm² bei 30°C. elektrolysiert. Die Strommenge betrug 6 F/Mol. Der Anolyt war nach beendeter Elektrolyse nur etwas gelblich gefärbt. Bei diesem Versuche liessen sich die Anodengase nicht analysieren, weil die Menge des Ausgangsmaterials zu gering war. Aber wir haben die Menge des im Anodenraum entweichenden Kohlendioxyds mit einem Kaliapparat gemessen und dabei 0.0203 gr. erhalten.

Nach der Elektrolyse wurde die Anodenflüssigkeit mit Aether etwa 20 mal ausgeschüttelt. Die Aetherlösung hinterliess nach dem Abdestillieren des Aethers ein kampferartig riechendes, gelblichbraun gefärbtes Oel, das viel weisse Krystalle enthielt. Durch Filtration wurde die Krystallmasse vom Oel getrennt; die erstere betrug 1.3 gr. und das letztere 0.7 gr. bei einer Elektrolyse.

A. Behandlung der Krystallmasse. (a) *Adipinsäure*: Nach dem Trocknen auf Ton wurde die Krystallmasse nach der beim Cyclohexan geschilderten Weise behandelt und dabei 0.763 gr. (17%) Adipinsäure (Smp. 148–149°C.) isoliert.

Anal.: Subst. = 3.923; CO₂ = 7.052; H₂O = 2.402 mgr.

Gef.: C = 49.03; H = 6.85%.

Ber. für C₆H₁₀O₆: C = 49.29; H = 6.90%.

Ausserdem haben wir nach der Behandlung wie vorher 0.04 gr. Bariumformiat, 0.11 gr. (3.1%) Bernsteinsäure (Smp. 179.5–181°C.) und 0.01 gr. (0.16%) Malonsäure (Smp. 132–133.5°C.) erhalten.

Für Bernsteinsäure: Anal. Subst. = 3.781; CO₂ = 5.694; H₂O = 1.737 mgr.

Gef.: C = 41.07; H = 5.14%.

Ber. für C₄H₆O₄: C = 40.66; H = 5.13%.

Für Malonsäure: Anal. Subst. = 3.240; CO₂ = 4.116; H₂O = 1.005 mgr.

Gef.: C = 34.65; H = 3.47%.

Ber. für C₃H₄O₄: C = 34.61; H = 3.87%.

B. Behandlung des Oels: Das bräunlich gefärbte Oel erstarrte beim Durchschütteln mit überschüssiger 40%iger Natriumbisulfitlösung unter Erwärmung zu einem Brei, der aus glänzenden Blättchen der abgeschiedenen Bisulfitverbindung bestand. Aus der so erhaltenem Bisulfitverbindung stellten wir nach der beim Cyclohexanol erwähnten Methode

(20) S. Komatsu, S. Tanaka und T. Waida, noch nicht veröffentlicht.

Semicarbazon dar, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 158–160.5°C. schmolz. Trotzdem wir die weitere Identifizierung dieser Substanz infolge der geringen Ausbeute nicht weiter durchführen konnten, nehmen wir an, dass das Oel wohl Cyclohexanon ist, das durch Umlagerung des Cyclohexandiols ohne elektrochemische Einwirkung lediglich durch Stromwärme und Schwefelsäure an der Anode entstanden sein dürfte.

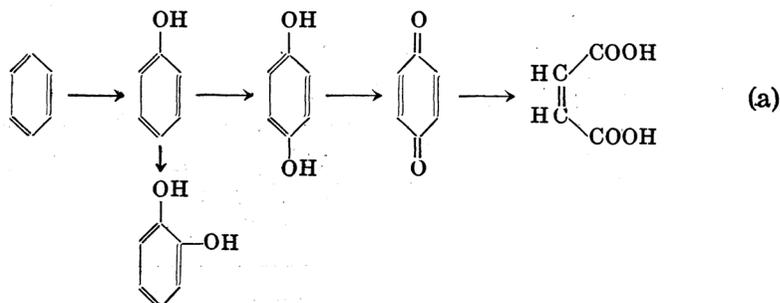
Bei der elektrochemischen Oxydation des Cyclohexandiols wurden also aus 3.4224 gr. Ausgangsmaterial 0.76 gr. (17%) Adipinsäure, 0.11 gr. (3.1%) Bernsteinsäure, 0.01 gr. (0.16%) Malonsäure, 0.0203 gr. Kohlendioxyd, 0.04 gr. Bariumformiat und Cyclohexanon (wenig) erhalten.

Einige Schlussbetrachtungen über die Versuchsergebnisse

I. Ueber den Reaktionsmechanismus. Wie Abschnitt (2) erwähnt, lieferte die zum Vergleich mit Cyclohexan elektrolytisch analog durchgeführte Oxydation von Benzol an der Bleidioxydanode in verdünnter Schwefelsäure als Kernoxydationsprodukte Benzochinon und Brenzcatechin, und als Abbauprodukte Maleinsäure, Ameisensäure, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd.

Auf der einen Seite hatten schon Fr. Fichter und seine Schüler das Verhalten des Phenols an Platin- oder Bleidioxydanoden in verdünnter Schwefelsäure studiert und dabei Brenzcatechin, Benzo-*p*-chinon, Hydrochinon als kernoxydierte Produkte und Maleinsäure als Kernaufspaltungsprodukt erhalten. Auf der anderen Seite wurde die elektrolytische Oxydation des Chinons von R. Kempf an Bleidioxydanoden in 30%iger Schwefelsäure bei niedriger Stromdichte von 0.02 Amp./cm² durchgeführt und dabei Ameisensäure, Maleinsäure und Traubensäure als wichtigste Produkte sicher nachgewiesen.

Somit lässt sich der elektrochemische Oxydationsverlauf von Benzol (nach den Beobachtungen von Fichter, Kempf und uns) in folgendes Schema fassen.



Es erweist sich also deutlich, dass der oben gezeigte Oxydationsverlauf des Benzols parallel zu der Bromsubstitution des Benzols, wie sie schon in der Einleitung wiedergegeben wurde, verläuft.

Bei der elektrochemischen Oxydation des Cyclohexans in verdünnter Schwefelsäure und in aceton-schwefelsaurer Lösung an Bleidioxidanoden wurden die folgenden Oxydationsprodukte erhalten: sicher Adipin-, Bernstein-, Malon-, Ameisensäure und Kohlendioxyd, wahrscheinlich Glutarsäure und Kohlenmonoxyd. Die Entstehung dieser Substanzen wies deutlich auf die Aufspaltung des Cyclohexanrings bei der elektrochemischen Oxydation hin.

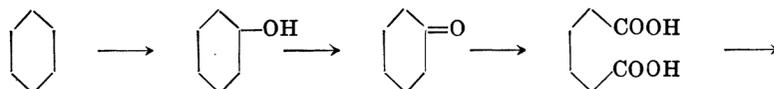
Um die Beziehungen zwischen Cyclohexan und seinen elektrochemischen Oxydationsprodukten aufzuklären und das Oxydationsschema von Cyclohexan zu vervollständigen, wurde nun der Verlauf der elektrolytischen Oxydation von Cyclohexanol und Cyclohexanon studiert.

Die elektrolytische Oxydation von Cyclohexanol an der Bleidioxidanode in verdünnter Schwefelsäure ergab Cyclohexanon; aus ihm entstanden als Abbauprodukte Adipin-, Bernstein-, Ameisen-, Malonsäure (letztere wahrscheinlich), Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd. Ausserdem wurde aus Cyclohexanol durch Wasserabspaltung aus der Molekel sekundär Cyclohexen gebildet. Unter den gleichen Bedingungen wie beim Cyclohexanol oxydierten wir elektrolytisch das Cyclohexanon und erhielten dabei auch die gleichen, eben beim Cyclohexanol erwähnten Fettsäuren und gasförmigen Produkte.

Wenn wir nun unsere Beobachtungen und experimentellen Befunde über Cyclohexan, Cyclohexanol, und Cyclohexanon zusammenfassen, einen Vergleich ziehen zwischen der Aehnlichkeit der Reaktionsprodukte und ihren Ausbeuten und den Verhältnissen bei der Bildung von gasförmigen Produkten u.s.w., so kommen wir zu folgender Erklärung für den Reaktionsmechanismus bei der elektrochemischen Oxydation des Cyclohexans unter unseren Bedingungen.

In erster Linie wird Cyclohexan hydroxydiert; dabei entsteht Cyclohexanol, das zum Cyclohexanon weiter oxydiert wird, und das letztere wird oxydativ zur Adipinsäure aufgespalten. Die schlechte, aber konstante Stromausbeute lässt sich in folgender Weise zwanglos erklären. Sobald bei einem Cyclohexanmolekül trotz seiner grossen Beständigkeit einmal der oxydative Angriff eingeleitet ist, geht er an derselben Stelle noch weiter, während die übrigen Cyclohexanmoleküle unverändert bleiben. Nach Beendigung dieser gekoppelten Reaktion wird ein neues Molekül angegriffen u.s.w.

Unter Zusammenfassung dieser Ueberlegungen lässt sich auch ein Schema für den Oxydationsverlauf beim Cyclohexan aufstellen. Es lautet:



Man versteht leicht, dass der im obigen Schema gezeigte Mechanismus der elektrochemischen Oxydation des Cyclohexans ähnlich dem der Bromsubstitution von Cyclohexan sich abspielt.

Bei der Oxydation einer Emulsion von Cyclohexen in wässriger Schwefelsäure an Bleidioxidanoden fanden wir Cyclohexanon, Adipin-, Bernstein-, Malon-, Ameisensäure, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd. Die elektrolytische Oxydation von Cyclohexandiol ergibt auch dieselben Produkte wie die von Cyclohexen.

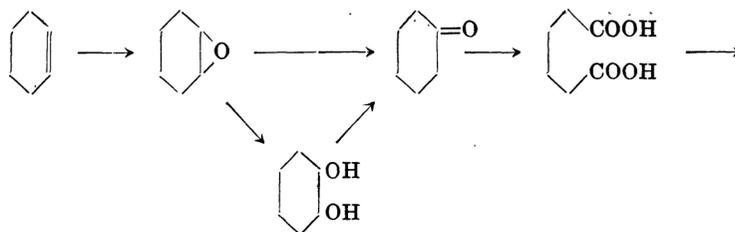
Nicht nur die Beobachtungen (vgl. die obigen Angaben), dass Cyclohexen durch Wasserabspaltung bei der elektrochemischen Oxydation von Cyclohexanol entsteht und Cyclohexandiol, Cyclohexanon und Cyclohexen einander analoges Verhalten an der Anode zeigen, sondern auch der rein chemische Vorgang⁽²¹⁾ dass sich Cyclohexen durch Persäuren glatt zu Cyclohexenoxyd oxydieren lässt und letzteres in Gegenwart von Säuren leicht in Cyclohexanon oder Cyclohexandiol verwandelt wird, lassen uns also die Oxydation des Cyclohexens folgendermassen auffassen.

Zuerst wird aus Cyclohexen durch die Perschwefelsäure, die an der Anode zunächst entstanden sein dürfte (siehe unten), Cyclohexenoxyd gebildet, das danach durch Umlagerung in Cyclohexanon verwandelt wird. Alle Versuche das Cyclohexenoxyd zu isolieren, waren aber vergeblich. Diese Umlagerung lässt sich vielleicht auf die Wirkung der anodischen Schwefelsäure zurückführen, da in unmittelbarer Nähe der Anode lokale Ueberhitzung und infolge der Entladung der Sulfationen eine weit höhere Schwefelsäurekonzentration herrschen wird als durchschnittlich im Elektrolyten.

Der Versuch über das Cyclohexandiol lässt erkennen, dass die Bildungsweise des beim Cyclohexen erhaltenen Cyclohexanons durch Umlagerung des Cyclohexandiols, welches durch Hydrolyse des Cyclohexenoxyds entstanden sein dürfte, auch möglich ist. Das entstandene Cyclohexanon wird dann oxydativ weiter zu Adipinsäure u.s.w. gespalten.

Für die elektrochemische Oxydation des Cyclohexens bei unseren Bedingungen schlagen wir einstweilen daher folgendes Schema vor.

(21) vgl. S. Tanaka, J. Chem. Soc. Japan, **53** (1932), 669.



II. Der Vergleich zwischen dem Oxydationsmechanismus von Benzol und Cyclohexan. Beim ersten Blick erscheint das Oxydationsschema (a) für den aromatischen Kohlenwasserstoff, das Benzol, und das Oxydationsschema (b) für den hydroaromatischen Kohlenwasserstoff, das Cyclohexan, ähnlich, doch lässt sich bei näherer Betrachtung folgende Verschiedenheit feststellen.

Beim Benzol entsteht in der ersten Stufe bei der elektrolytischen Oxydation durch Addition von einem Sauerstoffatom Monosubstitutionsprodukt. In der zweiten Stufe finden Reaktionsvorgänge statt analog denen bei der Halogensubstituierung; es bilden sich demgemäss *p*- und *o*-Dioxydisubstitutionsprodukte und in der dritten Stufe Diketoverbindung durch weitere Oxydation. Dann wird der Ring oxydativ aufgespalten und ergibt Maleinsäure.

Obgleich Cyclohexan, das doch viel weniger substituionsfähig ist als das Benzol, durch Addition von einem Sauerstoffatom in der ersten Stufe wie das Benzol in Monoxyverbindung verwandelt wurde, findet beim Cyclohexan im Gegensatz zum Benzol in der zweiten Stufe keine weitere Oxysubstituierung statt, sondern eine Oxydation zum Keton und es folgt dann die Ringaufspaltung wie beim Benzol und ergibt Adipinsäure.

Cyclohexan verhält sich also analog zum Benzol bei der elektrochemischen Oxydation in den folgenden Punkten; erstens, in der Einführung einer Hydroxylgruppe in der ersten Stufe; zweitens, in der Bildung der entsprechenden Säuren (Adipinsäure beim Cyclohexan und Maleinsäure beim Benzol) unter Aufspaltung des Ringes in der Nachbarschaft der Carbonylgruppe. Doch wird, wie oben geschildert, auch die Verschiedenheit von Benzol und Cyclohexan bei der elektrochemischen Oxydation nachgewiesen, die bei der Einleitung des Versuches über die Substitutionsreaktion erwähnt wurde.

Benzol wird daher diese Veränderung der chemischen Eigenschaften durch Verwandlung in die gesättigte Verbindung (das Cyclohexan) erleiden. Man wird damit diesen Unterschied der Substitutionsreaktion zwischen Benzol und Cyclohexan wie die anderen Reaktionen auf die An- und Abwesenheit des *aromatischen Charakters* zurückführen können.

III. Vergleich der elektrochemischen Oxydierbarkeit von Benzol, Cyclohexen und Cyclohexan. Wie aus der Molekularstruktur hervorgeht, haben Benzol, Cyclohexen und Cyclohexan einen aus sechs Kohlenstoffatomen aufgebauten Ring. Aber das den aromatischen Typ charakterisierende Benzol (I) hat drei symmetrisch angeordnete Doppelbindungen, das in wesentlichen Punkten wie ein Olefin sich verhaltende Cyclohexen (II) eine und das chemisch dem Verhalten der Paraffine entsprechende Cyclohexan keine.



Es ist interessant, die Stabilität der drei Verbindungen gegenüber der anodischen Einwirkung zu vergleichen und das Verhalten der Doppelbindung bei der elektrochemischen Oxydation zu studieren.

Zur Vergleich haben wir die Stromausbeuten benutzt. Wie in den folgenden Diagrammen (Fig. 15 u. 16) gezeigt wird, betragen die Stromausbeuten von Cyclohexen nach halbstündiger Elektrolyse an Bleidioxidanoden bei 30°C. etwa 81.5% und bei 70°C. 93%; an Platinanoden bei 30°C. 21% und bei 70°C. 54.2%. Dagegen sind die entsprechenden Werte von Cyclohexan bei 70°C. 6.4% (an Bleidioxidanoden), bei 30°C. 4.8%, bzw. bei 70°C. 2.8% (an Platinanoden), wie wir in einer Reihe von Versuchen beobachtet haben. Daher ist das Cyclohexan viel beständiger als das Cyclohexen gegenüber anodischer Einwirkung.

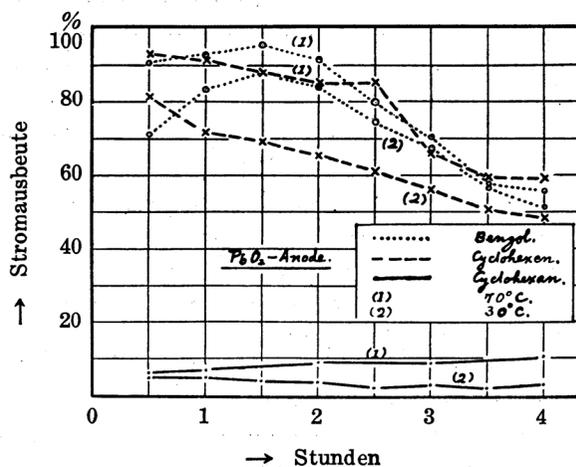


Fig. 15.

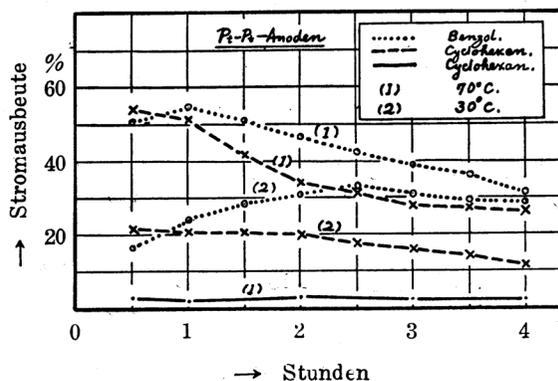
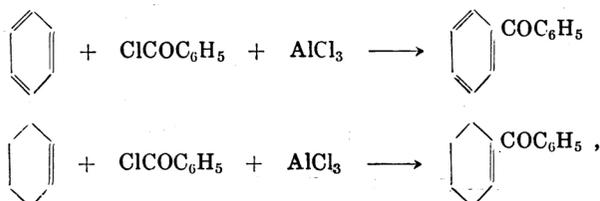


Fig. 16.

Da die Oxydationsprodukte mitsamt den Zwischenprodukten bei dem Cyclohexan und Cyclohexen dieselben und leicht oxydierbar sind, wie experimentell (in Tabellen 8 und 9) gezeigt wurde, ist der Unterschied in den Stromausbeuten bei der elektrochemischen Oxydation auf die unterschiedliche Beständigkeit der Ausgangsmaterialien selber zurückzuführen.

Die Stromausbeutekurve bei der elektrochemischen Oxydation von Benzol zeigt nun das unvermutete Resultat, dass die Stromausbeute in summa bei dem relativ gesättigten Benzol durchschnittlich grösser war als die beim typisch ungesättigten Cyclohexen. Dagegen lehrt ein Vergleich, dass die Stromausbeute des Cyclohexens (nach halbstündiger Elektrolyse bei 30°C. 10% und 70°C. 3% an Bleidioxidanoden, bzw. bei 30°C. 4% und bei 70°C. 3% an Platinanoden) höher als die entsprechende von Benzol ausfiel, also anfangs höher war als die von Benzol. Wie lässt sich aber dieses Verhalten erklären? Mit Hilfe folgender Ueberlegung könnte man sich dieses Phänomen so vorstellen: Cyclohexen ist ein besserer Depolarisator an der Anode als Benzol. Aus Benzol entsteht aber als primäres Produkt Phenol, das leichter oxydiert wird als das aus Cyclohexen entstehende Primär-Produkt. Das Phenol seinerseits liefert bei der weiteren Oxydation nebeneinander Brenzcatechin und Hydrochinon, die leichter oxydierbar sind als die entsprechende Substanz aus Cyclohexen. Daher kann man die durchschnittlich bessere Stromausbeute von Benzol auf die intermediäre Bildung von sehr leicht oxydierbarem Phenol zurückführen und das merkwürdige Ergebnis erklären, dass Benzol scheinbar unbeständiger ist als Cyclohexen. In Wirklichkeit ist Benzol natürlich trotz seiner drei Doppelbindungen stabiler als Cyclohexen bei der elektrochemischen Oxydation wegen seiner symmetrischen Struktur.

Betrachtet man nun die Formulierungen der Darzensschen Arbeit⁽²²⁾, wonach die Friedel-Craftssche Reaktion nach folgendem Schema beim Cyclohexen analog wie beim Benzol verläuft



so wird man bemerken, dass Benzol in chemischer Natur dem Cyclohexen ähnlich ist; Benzol ist demnach so reaktionsfähig wie Cyclohexen. Aber diese Reaktion lässt sich nicht auf Cyclohexan übertragen. Gemäss dem Darzensschen Befund und dem Vergleich mit unseren Stromausbeuten folgt, dass Benzol in der Stabilität gegenüber der anodischen Einwirkung hinter dem Cyclohexan zurücksteht.

Diese Verhältnisse kann man auch an den Stärkeunterschieden bei der Kohlendioxydbildung (Tabelle 1, 5 und 10) und aus der folgenden Ausbeutetabelle ersehen.

Tabelle 14.

Ausgangsmaterial	Angew. in Anodenraum		Anode	Stromdichte Amp./cm ²	F/Mol	Temp. (C)	Ausbeute (Prozente der Theorie)								
	K.W. (mol)	Elyt.					Maleinsäure	Adipinsäure	Bernsteinsäure	Malonsäure	Glutarsäure	Ameisensäure	Cyclohexanon	Chinon	Brenzcatechin
	0.03	100 ccm. n-H ₂ SO ₄	PbO ₂	0.05	10	30	0.46					gering		6.1	gering
	0.03	100 ccm. n-H ₂ SO ₄	PbO ₂	0.05	10	30		6.6	2.9	0.3	gering	gering	gering		
	0.075	32 cm ² 2n-H ₂ SO ₄ ; 120 cm ² Aceton	PbO ₂	0.05	21	30		0.53	0.8	0.15	gering	gering			

(22) *Compt. rend.*, **150** (1910), 707.

Die Tatsache, dass die Kurve des pro Zeiteinheit für die Oxydation in der Zelle verbrauchten Sauerstoffs beim Benzol (Fig. 1) ziemlich schnell ansteigt bis zu einem Optimalpunkt um langsam wieder heruntergehen, dass die Kurve beim Cyclohexan (Fig. 5) von Anfang an fast konstant bleibt und die des Cyclohexens (Fig. 10) gleich zu Beginn abfällt, lässt uns noch folgende Schlüsse ziehen.

Das Benzol, trotzdem es bei der elektrochemischen Oxydation schwer oxydierbar ist, wird schnell weiter oxydiert, wenn es einmal angegriffen ist. Dagegen zeigt Cyclohexan die Tendenz nur langsam weiter reagieren. Cyclohexen ist selbst sehr reaktionsfähig, doch stellen sich nach der ersten Reaktionsstufe die gleichen Verhältnisse ein wie beim Cyclohexan.

IV. Ueber die an der Anode oxydierend wirkende Substanz. Im Folgenden wird noch betrachtet, welcher Natur die an der Anode oxydierend wirkende Substanz bei diesen Versuchen sein dürfte.

Für den Mechanismus der Kolbeschen Kohlenwasserstoffelektrosynthese hat Fr. Fichter, gestützt auf zahlreich Versuche⁽²³⁾ nach den verschiedensten Richtungen, die Peroxyd-Persäuretheorie⁽²⁴⁾ vorgeschlagen, nachdem er festgestellt hatte, dass die zunächst an der Anode entstehenden Peroxyde und Persäuren eine wichtige Rolle als Zwischenprodukte bei der Elektrolyse der Fettsäuren und ihrer Salze spielen.

Bei der elektrolytischen Oxydation organischer Sulfosäuren⁽²⁵⁾ wurde auch nachgewiesen, dass die oxydierend wirkende Substanz wahrscheinlich Sulfopersäure und Sulfoperoxyd ist.

Nach diesen und anderen Beobachtungen kann man wohl überhaupt annehmen, dass die Oxydation der Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate z.B. in schwefelsaurer Lösung während der gesamten Elektrolyse nicht als direkte elektrochemische Einwirkung an der Elektrode anzusehen ist, sondern als eine sekundäre im Anodenraum stattfindende Reaktion rein chemischer Natur. Für so energische Oxydationswirkungen, wie sie für die Hydroxylierung des Kerns und die Aufspaltung des aus 6 Kohlenstoffatomen aufgebauten Ringes notwendig sind, scheinen nur Persäuren in schwefelsaurer Lösung geeignet zu sein. Wenn eine an der

(23) Ein reichhaltiges Beweismaterial bringen die Arbeiten Fichters und seiner Schüler in den *Helvetica Chimica Acta*.

(24) *Helv. Chim. Acta*, **1** (1918), 146; *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **45** (1924), 131.

(25) Fichter und Stocker, *Helv. Chim. Acta*, **7** (1924), 1064; Yokoyama, *Helv. Chim. Acta*, **12** (1929), 756; **13** (1930), 1257. Ueber Aethansulfonsäure (noch nicht veröffentlicht).

Anode leichter als Schwefelsäure zu Peroxyd oder Persäure sich umwandelnde Substanz im Anolyten anwesend sein sollte, so müsste natürlich die Peroxyverbindung dieser Substanz als oxydierend wirkendes Agens eine Rolle spielen; z.B. Xylolsulfopersäure bei der elektrochemischen Oxydation von Xylolsulfonsäure.

R. Kempf⁽²⁶⁾ äusserte die ähnliche Ansicht, dass die meisten elektrochemischen Oxydationen sich insofern auf indirekte rein chemische Prozesse zurückführen lassen, dass das primäre gebildete Peroxyd des Metalls als Sauerstoffüberträger wirkt, und stützte sich dabei auf seine Versuche über die Oxydation des Benzols und des Benzochinons mit Silberperoxyd. Aber Fr. Fichter⁽²³⁾ zeigte, dass an Graphitanoden in wässrig-schwefelsaurer Emulsion aus Benzol dieselben Oxydationsprodukte wie bei Verwendung von Bleidioxydanoden gebildet werden. Die Kempfsche Annahme, dass Metallperoxyd (z.B. Bleidioxyd) bei der elektrochemischen Oxydation als wirksames Agens beteiligt sein könnte, scheidet mithin aus.

Zur Diskussion steht auch die von K. Elbs⁽²⁷⁾ aufgestellte Hypothese, dass die an der Anode gebildete nascierende Perschwefelsäure als oxydierendes Agens bei der elektrochemischen Oxydation von aromatischen Verbindungen in schwefelsaurer Lösung in Betracht kommt. Ich halte diese Auffassung für die wahrscheinlichste bei unseren soeben geschilderten Elektrolysenbedingungen, weil die Oxydation mit überschwefelsauren Salzen bei organischen Verbindungen die gleiche Wirkung ausübt wie die Oxydation an der Anode in Gegenwart von Schwefelsäure. So erhielt z.B. H. A. Gordon⁽²⁸⁾, als er mit Essigsäure angesäuerte Acetatlösungen mit Perschwefelsäure oxydierte, als gasförmige Produkte Aethan, Acetylen, und Methan. Die Bildung von Aethan beweist, dass man imstande ist, mit Persulfat die Kolbesche Elektrosynthese auf rein chemische Weise nachzuahmen. Denn Methan bildet sich auch bei elektrochemischer Durchführung der Kolbeschen Aethansynthese unter bestimmten Bedingungen⁽²⁹⁾. In analoger Weise wurde die Oxydation von Nitrophenol von K. Elbs⁽³⁰⁾ u.s.w. sowohl elektrochemisch, als auch mit Persulfat durchgeführt, und hier war der qualitative Verlauf der Reaktion in allen entsprechenden Fällen derselbe.

(26) *Ber.*, **38** (1905), 3963; *Ber.*, **39** (1906), 3715.

(27) Moser, „Elektrolyt. Prozesse d. org. Chem.“, (1910) S. 67.

(28) *J. Phys. Chem.*, **18** (1914), 55.

(29) Fichter und L. Panizzon, *Helv. Chim. Acta*, **15** (1932), 998; vgl. N. Shukla, *Trans. Faraday Soc.*, **27** (1931), 35; E. Baur, *Z. Elektrochem.*, **29** (1923), 105.

(30) *Ibid.*; vgl. auch *J. prakt. Chem.*, **2 48** (1893), 179.

Fr. Fichter und seine Mitarbeiter⁽³¹⁾ haben häufig den Parallelismus zwischen der Oxydation an der Anode und der mit Wasserstoffperoxyd betont, was nicht verwunderlich erscheint, da Wasserstoffperoxyd die gleiche -O-O-Konfiguration aufweist wie Perschwefelsäure.

Eine weitere Unterstützung der Ansicht, dass in unseren Versuchen schon primär Perschwefelsäure entstanden war, gibt der Umstand, dass wir bei der Anodengasanalyse vor dem Zusatz unserer Ausgangsmaterialien immer die Ozonentwicklung beobachtet haben, die aber nach dem Zusatz derselben gleich aufhörte; Fr. Fichter und W. Bladergröen⁽³²⁾ haben bei ihren Versuchen über Fluorreaktionen die Ozonentwicklung im Verlaufe der Elektrolyse der Schwefelsäure auf das an der Anode entstehende SO_4 (oder S_2O_8) zurückgeführt, und dieser Stoff steht ja in naher Beziehung zur Perschwefelsäure.

Das erhaltene Cyclohexanon (in Abschnitt 6) beim Cyclohexen lässt erkennen, dass Cyclohexenoxyd als Zwischenprodukt entstanden ist. Diese Bildung von Cyclohexenoxyd ist eine Stütze für die Perschwefelsäure-Hypothese. Denn es ist ja vielfach festgestellt worden, dass bei der Oxydation von Aethylenverbindungen durch verschiedene Persäuren⁽²¹⁾ die zunächst gebildete Substanz Aethylenoxyd ist.

Im Sinne unserer obigen Ueberlegungen nehmen wir wenigstens bei unseren Versuchsbedingungen einstweilen an, dass die so energisch wirkende Oxydation eine sekundäre, *auf die an der Anode entstehende Ueber Schwefelsäure zurückzuführen ist.*

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Shigeru Komatsu für die freundliche Beschaffung der Ausgangsmaterialien, die Anregung, die zahlreichen Ratschläge und die stets wohlwollende Unterstützung bei dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Herrn Kiichiro Sata, der die Mikroelementaranalyse der bei den Versuchen erhaltenen Produkte durchführte, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Technische Hochschule zu Yokohama.

(31) *Z. Elektrochem.*, **27** (1926), 430; *Helv. Chim. Acta*, **9** (1921), 488, 491; u.s.w.

(32) *Helv. Chim. Acta*, **10** (1927), 358.