

161. Die elektrochemische Oxydation des Pinen's

von Fr. Fichter und Guido Schetty¹⁾.

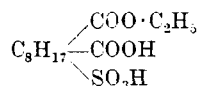
(27. VI. 37.)

1. Einleitung.

Wir hatten schon öfters Veranlassung, darauf hinzuweisen, dass in der älteren organisch-elektrochemischen Literatur zahlreiche Irrtümer stecken. In dem Bestreben, hier weiter Ordnung zu schaffen und die gutgläubige Weitergabe falscher Behauptungen in Handbüchern und Zusammenstellungen zu unterbinden, haben wir die aus dem Jahre 1880 stammende Veröffentlichung von A. Renard²⁾ über die Elektro-oxydation des Terpentinöls einer kritischen Nacharbeit unterzogen.

Renard hat Terpentinöl in einer Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Alkohol elektrolysiert. Der Alkohol sollte eine homogene Lösung ergeben; aber abgesehen von dieser nützlichen Wirkung eignet sich das Äthanol wegen seiner grossen Oxydierbarkeit schlecht zu derartigen Versuchen, weil man schwer übersieht, welcher Stromanteil auf die eigentlich beabsichtigte Elektro-oxydation entfällt. Auch die Wahl der Schwefelsäure als Elektrolyt lässt Verwicklungen voraussehen, weil das reaktionsfähige Pinen unter dem Einfluss von Säuren, namentlich in der Wärme, sich hydratisiert und isomerisiert³⁾; an der Anode aber spielen sich die Reaktionen meist so ab, wie sie rein chemisch nur durch Erwärmung zustande kommen, auch wenn bei der Elektrolyse in der Lösung selbst keine besonders hohe Temperatur auftritt⁴⁾.

Von den von A. Renard aufgezählten Reaktionsprodukten: Kolophonium, Cymol Terpentinöl-monohydrat $C_{10}H_{18}O$ und einer Sulfosäure $C_{12}H_{24}O_7S$, lässt sich das Terpentinöl-monohydrat ausscheiden als Ergebnis einer Hydratation; von Kolophonium ist schwer zu erkennen, ob es im verwendeten Terpentinöl schon enthalten war; das Cymol ist wenigstens formelmässig ein Oxydationsprodukt; endlich erscheint die Sulfosäure, deren Formel Renard zu



auföst, als Oxydations- und Sulfurierungsprodukt.

Wir haben die Versuche Renard's unter verschiedenen Bedingungen wiederholt und den Verlauf der Elektro-oxydation des Pinen weitgehend aufgeklärt.

2. Elektro-oxydation einer Emulsion von Pinen in wässr. Schwefelsäure.

Ähnlich wie bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen⁵⁾ haben wir Pinen (I) in verdünnter Schwefelsäure durch Zugabe von Invadin B der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel als Emulgator fein verteilt und unter lebhaftem Rühren an einer Bleidioxylanode oxydiert.

¹⁾ Auszug aus dem III. Teil der Diss. Guido Schetty, Basel 1937.

²⁾ C. r. **90**, 531 (1880); B. **13**, 932 (1880).

³⁾ R. W. Charlton, A. R. Day, Ind. Eng. Chem. **29**, 921 (1937).

⁴⁾ Helv. **13**, 89 (1930).

⁵⁾ Helv. **18**, 832 (1935); **20**, 150 (1937).

68 g Pinen¹⁾, 500 cm³ 0,5-n. H₂SO₄ und 50 cm³ Invadin B (5-proz. Lösung) wurden mit einer Stromdichte von 0,028 Amp./cm² und einer Strommenge von 7 Faraday auf 1 Mol C₁₀H₁₆ elektro-oxydiert. Der klare, nur noch wenige Öltropfen enthaltende Elektrolyt wurde mit Äther extrahiert. Der ätherischen Lösung wurden die sauren Bestandteile (a) durch Schütteln mit wässriger Natriumbicarbonatlösung entzogen; die entsäuerte Ätherlösung hinterliess nach dem Verjagen des Äthers ein indifferentes Öl (b).

a) Die Bicarbonatlösung ergab nach kräftigem Ansäuern bei der Extraktion mit Äther Ameisensäure und Terebinsäure (VII). Die letztere bildete nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser monosymmetrische Prismen vom Smp. 174°²⁾.

4,085; 4,495 mg Subst. gaben 7,995; 8,785 mg CO₂ und 2,315; 2,505 mg H₂O
 C₇H₁₀O₄ Ber. C 53,14 H 6,37%
 Gef. „ 53,38; 53,30 „ 6,34; 6,24%

Silbersalz, aus heissem Wasser umkrystallisiert.

3,022; 2,771 mg Subst. gaben 1,259; 1,143 mg Ag
 C₇H₉O₄Ag Ber. Ag. 40,72 Gef. Ag 41,66; 41,24%

Terebinsäure entsteht als eines der Endprodukte des oxydativen Abbaus von Pinen mit verschiedenen Oxydationsmitteln wie Salpetersäure oder Chromtrioxyd; die elektrochemische Oxydation hat hier nicht spezifisch gewirkt.

b) Beim Destillieren des indifferenten Öls erhielten wir, ausser einem Vorlauf von wenigen Tropfen unveränderten Pinens und einem noch geringeren Nachlauf, 1,5 cm³ eines Öles vom Sdp. 170—180° mit dem charakteristischen Geruch des p-Cymols (II). Beim Schütteln mit Selenoxychlorid, mit dem Cymol ein flüssiges Additionsprodukt bildet³⁾, schieden sich Nebenbestandteile als kleine braunschwarze Schicht ab; das Additionsprodukt wurde mit Natriumcarbonat zersetzt, das freigemachte Cymol mit Wasserdampf destilliert und über Natriummetall fraktioniert. Sdp. 174—176°.

4,185; 4,405 mg Subst. gaben 13,615; 14,340 mg CO₂ und 3,920; 4,160 mg H₂O
 C₁₀H₁₄ Ber. C 89,48 H 10,52%
 Gef. „ 88,73; 88,78 „ 10,48; 10,57%
 $n_D^{20} = 1,4875$ ⁴⁾

Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd gab das Cymol die leicht erkennbare Terephthalsäure.

p-Cymol entsteht rein chemisch aus Terpenen durch Verlust von zwei Wasserstoffatomen, der unter anderem schon durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure bewirkt werden kann; seine Bildung bei der anodischen Oxydation in schwefelsaurer Emulsion hat darum nichts Überraschendes an sich.

¹⁾ von Schering-Kahlbaum A. G., Berlin, $[\alpha]_D^{20} = + 39,7^\circ$, Sdp. _{740mm} 155—159°.

²⁾ Fittig, Mielk, A. **180**, 51 (1876).

³⁾ Victor Lehner, Am. P. 1 385 081 (1921); C. **1922**, IV. 618.

⁴⁾ v. Auwers, A. **419**, 114 (1919), $n_D^{20} = 1,4883$ —1,4903.

3. Elektro-oxydation von Pinen in alkoholischer Schwefelsäure.

Die nach der Vorschrift von *Renard* hergestellte Mischung von 25 cm³ Pinen, 80 cm³ Alkohol und 20 cm³ 50-proz. Schwefelsäure gab keine klare Lösung; ein Teil des Pinens schwimmt oben auf. Elektrolysiert man das Gemisch in einem zylindrischen, von aussen mit Wasser gekühlten Gefäss zwischen Platinelektroden mit 2 Amp. Stromstärke (anodische Stromdichte 0,08 Amp./cm²), so verschwindet die Ölschicht nach 24 Stunden. Die Strommenge beträgt dann 11,3 Faraday auf 1 Mol Pinen. Der Elektrolyt, eine schwarze Flüssigkeit, wurde nun mit dem doppelten Volumen Wasser zersetzt und die sich abscheidende dunkle Ölschicht abgehoben. Von der Verarbeitung der wässrigen Schicht wird unten in Abschnitt 4 die Rede sein.

Das schwarze Öl wurde durch Destillation mit Wasserdampf getrennt in einen flüchtigen Anteil a und einen Rückstand b.

a) Flüchtiger Anteil.

Das mit Wasserdampf übergetrieben schwach gelbe Öl, 70 g aus ca. 130 g Pinen (6 Elektrolysen), ergab nach dem Trocknen einen geringen Vorlauf von Essigsäure-äthylester und unverändertem Pinen; dann folgten drei Fraktionen:

I. Sdp._{10 mm} 59–64°; II. Sdp._{10 mm} 66–71°; III. Sdp._{10 mm} 99–102°; Sdp._{740 mm} 212°

Fraktion I besteht aus *Dipenten* (III), dem freilich noch Sauerstoffverbindungen beigemengt sind (C 85,22 statt 88,16, H 11,12 statt 11,84%, D_{21}^{21} 0,8746 statt 0,8402¹⁾, n_D^{21} 1,4774 statt 1,4764). Dass es sich aber um *Dipenten* handelt, wird bewiesen durch die glatte Bildung von *Dipenten-tetrabromid* beim Bromieren in ätherischer Lösung. Weisse Blättchen vom Smp. 123° aus Chloroform + Petroläther²⁾.

4,430; 4,250 mg Subst. gaben 4,225; 4,075 mg CO₂ und 1,380; 1,295 mg H₂O
0,1097 g Subst. gaben 0,1796 g AgBr

C ₁₀ H ₁₆ Br ₄	Ber. C 26,33;	H 3,54	Br 70,13%
	Gef. „ 26,01; 26,15	„ 3,48; 3,41	„ 69,67%

Fraktion II. Farblose, campherähnlich riechende Flüssigkeit, enthält hauptsächlich *Cineol* (IV) C₁₀H₁₈O neben *Dipenten*, so dass die Elementaranalysen zu hohe Kohlenstoffwerte ergaben (Gef. C 82,63, H 11,37 statt C 77,85, H 11,77%; $D_{19,5}^{19,5}$ = 0,9030 statt 0,92297). Die Natur der Substanz als *Cineol* wurde sichergestellt durch Bildung des spezifischen³⁾ Additionsproduktes⁴⁾ mit Jodol (= Tetrajod-pyrrol), gelbgrüne Krystalle, Smp. 112° (unter Zersetzung).

Fraktion III bildet eine angenehm blütenartig riechende, ziemlich viskose Flüssigkeit und zeigt noch schwache optische Aktivität

¹⁾ *Brühl*, Soc. **91**, 121 (1907).

²⁾ *Wallach*, *Brass*, A. **225**, 311 (1884), Smp. 125–126°.

³⁾ *R. Wasicky*, *E. Gmach*, C. **1935**, I, 1095.

⁴⁾ *Bertram*, *Wahlbaum*, Arch. Pharm. **235**, 176 (1897); *Hirschsohn*, C. **1893**, I, 503, 667.

($[\alpha]_D = + 8,5^\circ$ in Alkohol). Es handelt sich um α -Terpineol (V) $C_{10}H_{18}O^1$), bewiesen durch die Bildung des Nitrosochlorids beim Schütteln mit Amylnitrit und konz. Salzsäure, das nach dem Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol bei 108° schmolz²).

4,410; 4,565 mg Subst. gaben 8,976; 9,265 mg CO_2 und 3,315; 3,395 mg H_2O
 4,315; 3,796 mg Subst. gaben 0,2504; 0,2259 $cm^3 N_2$ (21° , 723 mm; 24° , 723 mm)
 $C_{10}H_{18}O_2NCl$ Ber. C 54,64 H 8,26 N 6,38%
 Gef. „ 55,50; 55,35 „ 8,41; 8,32 „ 6,57; 6,52%

Der Carbanilsäure-ester unseres Präparates, Smp. $111-113^\circ$ ³) zeigte mit einem aus käuflichem α -Terpineol dargestellten Muster keine Schmelzpunktserniedrigung.

b) Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil.

Harzartiges Gemisch, das unter 0,01 mm Druck ein bräunliches Öl vom Sdp. $120-130^\circ$ übergehen liess, während der Rückstand im Kolben sich zersetzte. Noch nicht identifiziert.

4. Die angebliche Sulfodicarbonsäure Renard's.

Bei früherer Gelegenheit⁴) wurde gezeigt, dass die vermutete in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an der Anode eintretende Sulfurierung des Toluols auf Irrtum beruht, indem aus Alkohol und Schwefelsäure Äthyl-schwefelsäure entsteht, deren Bariumsalz infolge ungenügender Reinheit und auf Grund vorgefasster Meinung nicht erkannt wurde. Genau derselbe Irrtum liegt auch hier vor.

Die wässrige Schicht wurde mit Äther erschöpfend ausgezogen; von den in Äther löslichen Stoffen soll unten die Rede sein.

Die wässrige Lösung wurde mit Bariumhydroxyd neutralisiert, vom Bariumsulfat getrennt und zur Krystallisation eingedampft. Der so erhaltene noch bräunliche Krystallbrei wurde auf Ton von der Mutterlauge befreit und aus Wasser umkrystallisiert. Die Analyse beweist, dass das mit 2 Molekeln Wasser krystallisierende Bariumsalz der Äthyl-schwefelsäure vorlag.

0,1565 g Subst. gaben 0,1644 g $BaSO_4$ (S-Bestimmung)
 0,1335; 0,1631 g Subst. gaben 0,0726; 0,0899 g $BaSO_4$ (Ba-Bestimmung)
 $(C_2H_5O_4S)_2Ba + 2 H_2O$ Ber. S 15,14 Ba 32,44% Ba:S = 1:2
 Gef. „ 14,43 „ 32,00; 32,44% „ = 1:1,93; 1:1,90

In der ätherischen Lösung steckte einerseits Terebinsäure (VII) vom Smp. 174° (s. o.), und andererseits cis-Terpin (VI), das nach längerem Stehen aus Wasser Krystalle des Hydrats $C_{10}H_{20}O + H_2O$ bildete, die bei $112-115^\circ$ schmolzen⁵).

4,500; 4,245 mg Subst. gaben 10,315; 9,750 mg CO_2 und 4,655; 4,420 mg H_2O
 $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$ Ber. C 63,10 H 11,66%
 Gef. „ 62,51; 62,64 „ 11,57; 11,65%

¹) Sdp. 10 mm $98-99^\circ$, Stephan, Helle, B. 35, 2149 (1902), für inaktives α -Terpineol. Unser Terpeneol war nicht frei von Cineol und wurde darum nicht fest.

²) Wallach, A. 360, 90 (1908), Smp. $107-108^\circ$.

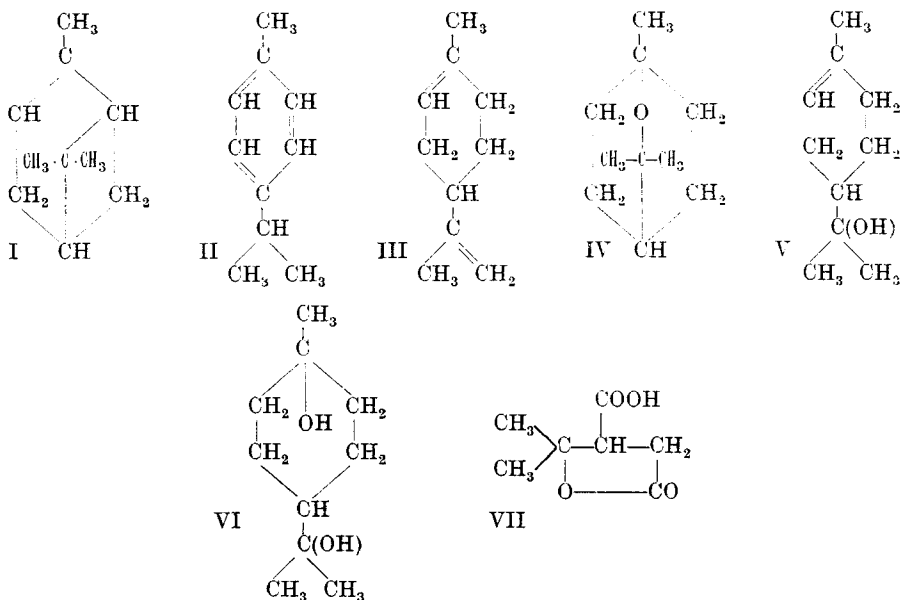
³) Wallach, A. 275, 104 (1893).

⁴) F. Fichter, H. E. Suenderhauf und A. Goldach, Helv. 14, 249 (1931).

⁵) Wallach, A. 230, 248 (1885), Smp. $116-117^\circ$.

5. Zusammenfassung.

Wir stellen einerseits die Formeln der erhaltenen Verbindungen zusammen:



und andererseits die Resultate von *Renard* den unseren gegenüber:

<i>Renard:</i>	<i>unsere Ergebnisse:</i>
Cymol	Cymol $C_{10}H_{14}$ II
Alkohol $C_{10}H_{18}O$ Sdp. 210—214°	Dipenten $C_{10}H_{16}$ III
	Cineol $C_{10}H_{18}O$ IV
Sulfosäure $C_{12}H_{24}O_7S$	α -Terpineol $C_{10}H_{18}O$ V
Terpin	Äthyl-schwefelsäure $C_2H_6O_4S$
	Terpin-hydrat $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$ VI
Harz	Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ VII
	Harz

Wie man aus den Formeln der Reaktionsprodukte ersieht, sind nur Cymol und Terebinsäure als eigentliche Oxydationsprodukte des Pinens zu bezeichnen, während Dipenten durch Umlagerung, Cineol, α -Terpineol und Terpin-hydrat aber durch Hydratation entstanden sind. Besondere Versuche haben uns gezeigt, dass diese Hydratation durch den elektrischen Strom bzw. durch die erzeugte Konzentrationssteigerung der Säure an der Anode und durch die Erwärmung sehr begünstigt wird gegenüber Ansätzen, wo dieselben Komponenten in denselben Mengenverhältnissen bei derselben in der Lösung gemessenen Temperatur gleich lang standen.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, März 1937.

Table internationale des isotopes stables pour 1937¹⁾

(Les chiffres en italiques sont des mesures grossières ou indirectes, entre parenthèses ils sont douteux. *w* = faible abondance isotopique non déterminée.)

<i>Symbole</i>	<i>Numéro atomique (Z)</i>	<i>Nombre de masses (M)</i>	<i>Abondance relative (%)</i>	<i>Symbole</i>	<i>Numéro atomique (Z)</i>	<i>Nombre de masses (M)</i>	<i>Abondance relative (%)</i>
H	1	1	99,98	K	19	39	93,4
D		2	0,02			40	0,01
He	2	4	100			41	6,6
Li	3	6	7,9	Ca	20	40	96,76
		7	92,1			42	0,77
Gl	4	9	100			43	0,17
B	5	10	20			44	2,30
		11	80	Sc	21	45	100
C	6	12	99,3	Ti	22	46	8,5
		13	0,7			47	7,8
N	7	14	99,62			48	71,3
		15	0,38			49	5,5
O	8	16	99,76	V	23	51	6,9
		17	0,04	Cr	24	50	100
		18	0,20			52	4,9
F	9	19	100			53	81,6
Ne	10	20	90,00			54	10,4
		21	0,27	Mn	25	55	3,1
		22	9,73	Fe	26	56	100
Na	11	23	100			57	6,5
Mg	12	24	77,4			58	90,2
		25	11,5	Co	27	57	2,8
		26	11,1			59	0,5
Al	13	27	100	Ni	28	58	0,2
Si	14	28	89,6			60	99,8
		29	6,2			61	66,4
		30	4,2			62	26,7
P	15	31	100			64	1,6
S	16	32	96	Cu	29	63	3,7
		33	1			65	1,6
		34	3	Zn	30	64	68
Cl	17	35	76			66	32
		37	24			67	50,4
A	18	36	0,31			68	27,2
		38	0,06			69	4,2
		40	99,63	Ga	31	70	17,8
						71	0,4
							61,2
							38,8

¹⁾ Publiée par la Commission des Atomes de l'Union internationale de Chimie; président *F. W. Aston*, membres *N. Bohr*, *O. Hahn*, *W. D. Harkins*, *G. Urbain*.

<i>Symbole</i>	<i>Numéro atomique (Z)</i>	<i>Nombre de masses (M)</i>	<i>Abondance relative (%)</i>	<i>Symbole</i>	<i>Numéro atomique (Z)</i>	<i>Nombre de masses (M)</i>	<i>Abondance relative (%)</i>
Ge	32	70	21,2	Pd	46	105	22,6
		72	27,3			106	27,2
		73	7,9			108	26,8
		74	37,1			110	13,5
		76	6,5	Ag	47	107	52,5
As	33	75	100			109	47,5
Se	34	74	0,9	Cd	48	106	1,5
		76	9,5			108	1,0
		77	8,3			110	15,6
		78	24,0			111	15,2
		80	48,0			112	22,0
		82	9,3			113	14,7
Br	35	79	50,6			114	24,0
		81	49,4			116	6,0
Kr	36	78	0,42	In	49	113	4,5
		80	2,45			115	95,5
		82	11,79	Sn	50	112	1,1
		83	11,79			114	0,8
		84	56,85			115	0,4
		86	16,70			116	15,5
Rb	37	85	72,8			117	9,1
		87	27,2			118	22,5
Sr	38	84	0,5			119	9,8
		86	9,6			120	28,5
		87	7,5			122	5,5
		88	82,4			124	6,8
Y	39	89	100	Sb	51	121	56
Zr	40	90	48			123	44
		91	11,5	Te	52	120	0
		92	22			122	2,9
		94	17			123	1,6
		96	1,5			124	4,5
		93	100			125	6,0
Nb	41	92	14,2			126	19,0
		94	10,0			128	32,8
		95	15,5			130	33,1
		96	17,8	I	53	127	100
		97	9,6			124	0,08
		98	23,0	Xe	54	126	0,08
		100	9,8			128	2,30
		96	5			129	27,13
Ru	44	(98)	12			130	4,18
		99	14			131	20,67
		100	22			132	26,45
		101	30			134	10,31
		102	17			136	8,79
		104	0,1	Cs	55	133	100
		103	99,9			130	0,16
Rh	45	101	0,1	Ba	56	132	0,015
		103	99,9			134	1,72
Pd	46	102	0,8			135	5,7
		104	9,3			136	8,5

<i>Symbole</i>	<i>Numéro atomique (Z)</i>	<i>Nombre de masses (M)</i>	<i>Abondance relative (%)</i>	<i>Symbole</i>	<i>Numéro atomique (Z)</i>	<i>Nombre de masses (M)</i>	<i>Abondance relative (%)</i>
Ba	56	137 138	10,8 73,1	Ct	72	178 179 180	28 18 30
La	57	139	100	Ta	73	181	100
Ce	58	136 138 140 142	<i>w</i> <i>w</i> 89 11	W	74	182 183 184 186	22,6 17,3 30,2 29,9
Pr	59	141	100	Re	75	185 187	38,2 61,8
Nd	60	142 143 144 145 146 148 150	36 11 30 5 18 <i>w</i> <i>w</i>	Os	76	186 187 188 189 190 192	1,0 0,6 13,4 17,4 25,1 42,5
Sm	62	144 147 148 149 150 152 154	3 17 14 15 5 26 20	Ir	77	191 193	38,5 61,5
Eu	63	151 153	50,6 49,4	Pt	78	192 194 195 196 198	0,8 30,2 35,3 26,6 7,2
Gd	64	155 156 157 158 160	21 23 17 23 16	Au	79	197	100
Tb	65	159	100	Hg	80	196 (197) 198 199 200 201 202 203 204	0,10 (0,01) 9,89 16,45 23,77 13,67 29,27 0,006 6,85
Dy	66	161 162 163 164	22 25 25 28	Tl	81	203 205	29,4 70,6
Ho	67	165	100	Pb	82	(203) 204 (205) 206 207 208 (209) (210)	1,5 28,3 20,1 50,1
Er	68	166 167 168 170	36 24 30 10	Bi	83	209	100
Tm	69	169	100	Th	90	232	(100)
Yb	70	171 172 173 174 176	9 24 17 38 12	U	92	235 238	< 1 > 99
Lu	71	175	100				
Ct	72	176 177	5 19				