

Elektrolytische Oxydation der Alkohole in ammoniakalischer Lösung

Autor(en): **Fichter, Fr.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **95 (1912)**

PDF erstellt am: **11.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-90241>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

recht sein, durch passende chemisch-physiologische und pathologische Versuche die wahre Entstehung der sog. genuinen, resp. *spontanen* Epilepsie wie die Genese der artifiziellen zu beweisen und hoffe später darüber passende diesbezügliche Mitteilungen dem ärztlichen Publikum machen zu können.

12. Fr. FICHTER (Basel). *Elektrolytische Oxydation der Alkohole in ammoniakalischer Lösung.*

Oxydiert man 5 gr Aethylalkohol in 100 cm³ einer kaltgesättigten Lösung von gewöhnlichem käuflichem Ammoniumcarbonat an einer Platinanode mit 10 Ampère-Stunden und mit einer Stromdichte, die 0.01 bis höchstens 0.02 A qcm beträgt, so bleibt beim Eindampfen eine Mischung von Ammoniumnitrat und Acetamidinnitrat, $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \cdot \text{HNO}_3$ zurück, aus welcher durch wiederholtes Abdampfen mit Baryumcarbonat das Acetamidinnitrat, im günstigsten Fall 2 gr, rein isoliert werden kann. Seine Bildung erklärt sich folgendermassen. Der Aethylalkohol wird in normaler Reaktion zunächst zu Aldehyd oxydiert, aus welchem unter der Einwirkung des Ammoniaks der Lösung Aldehydammoniak entsteht. In der Tat kann man auch von Aldehydammoniak ausgehen und dadurch etwas bessere Ausbeuten an Acetamidinnitrat erzielen.

Dass der Aldehydammoniak eine Rolle als Zwischenprodukt spielt, ist ferner daraus zu ersehen, dass nur die nächsten Homologen des Aethylalkohols, *n*-Propylalkohol und *n*-Butylalkohol, bei der elektrolytischen Oxydation die entsprechenden Amidinnitrate liefern, während in allen den Fällen, wo anders als nach der einfachen Additionsformel zusammengesetzte Kondensationsprodukte der Aldehyde mit Ammoniak auftreten, die Reaktion versagt. Bei der elektrolytischen Oxydation unter den angeführten Bedingungen wird ein Teil des Stromes zur Umwandlung von Ammoniak in Salpetersäure bzw. Ammoniumnitrat verbraucht. Da Acetamidin eine stärkere Base ist als Ammoniak, so findet man es nach dem Abdampfen als Nitrat vor, das auch die wiederholte Behandlung mit Baryumcarbonat ohne wesentliche Zersetzung erträgt. Sorgt man durch *vorhe-*

rigen Zusatz von Ammoniumnitrat dafür, dass das Acetamidin als Salz in der Lösung auftritt, so kann man auch mit rein chemischen Oxydationsmitteln von Alkohol $[C_a (M_u O_4)_2]$ oder von Aldehydammoniak $[(NH_4)_2 S_2 O_8]$ ausgehend in ammoniakalischer Lösung die Reaktion durchführen.

Der Aldehydammoniak wird offenbar zu Acetamid weiteroxydiert, das durch seinen Geruch beim Abdampfen leicht bemerkbar ist. Ein Teil des Acetamids aber geht bei der elektrolytischen Oxydation an der Anode infolge Kondensation mit Ammoniak in Acetamidin über. Auch diese Phase der Reaktion lässt sich mit geringeren Ausbeuten rein chemisch nachahmen, wenn man das Wasser ausschliesst und Acetamid mit flüssigem Ammoniak und etwas Ammoniumnitrat im Druckrohr 12 Stunden lang auf 95° erhitzt. Derartige Reaktionen sind bisher nicht beobachtet worden, weil die eine Bedingung zum Fixieren des Amidins, der Zusatz von Ammoniumnitrat, nicht erfüllt wurde.
