

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

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 95 (1912)

Artikel: Elektrolytische Oxydation der Alkohole in ammoniakalischer Lösung

Autor: Fichter, Fr.

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

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 07.06.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

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, $\text{CH}_3-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \cdot \text{HNO}_3$ 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.
