

83. Elektrolyse von Mischungen von n-Butyraten mit Nitraten

von Fr. Fichter und Fritz Metz¹⁾.

(25. III. 36.)

1. Einleitung.

In weiterer Verfolgung der durch Elektrolyse von Gemischen fettsaurer Salze mit Nitraten erzielten Synthesen²⁾ unterwarfen wir die n-Buttersäure dieser Reaktion, und haben dabei eine frühere Schlussfolgerung bestätigt gefunden, dass nämlich die Bildung von Alkoholen bzw. der entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe ein wichtiges Glied in der Reihe der Reaktionen vorstellt. Darum verhalten sich die Acetate so verschieden von den Propionaten, weil bei den ersteren wohl Methylalkohol, aber kein ungesättigter Kohlenwasserstoff in irgend beträchtlicher Menge auftritt, während bei den letzteren die Äthylenbildung die Hauptreaktion ausmacht.

Es ist nun auch gelungen, die Bildung eines Nitrokohlenwasserstoffs, des Nitropropans, in kleiner Menge nachzuweisen, während die Isolierung des Nitroäthans aus der Propionat-Nitrat-Elektrolyse nicht geglückt war. Die Entstehung der Nitrokörper, die bei der Elektrolyse von Nitrat-Acetat-Gemischen zu einer ansehnlichen Ausbeute an Nitromethan führt, erfolgt offenbar auf Grund einer anderen Reaktionsweise der Salpetersäure als die Bildung der Alkyl-nitrate und Alken-dinitrate.

2. Die Elektrolyse.

Zur Elektrolyse diente ein Apparat mit zwei ineinander gesteckten Tondiaphragmen. Das innerste derselben enthielt 150 cm³ Anolyt, der aus einer Lösung von 352 g n-Buttersäure, 160 g Natriumhydroxyd und 170 g Natriumnitrat im Liter hergestellt und in Bezug auf Butyrat 4-n., in Bezug auf Nitrat 2-n. war. Den 150 cm³ Anolyt wurden 20 g Kaliumbicarbonat zugesetzt, um das Sauerwerden der Lösung und damit die Ausscheidung von Buttersäure zu verhindern. Im Anodenraum hingen 2 Platinblechanoden mit je 12 cm² einseitiger Oberfläche; ausserdem sorgte eine wasserdurchflossene Glasrohrschlange für Kühlung, und ein Glasrührer für dauernde Durchmischung. Der Zwischenraum zwischen den beiden Tonzellen war beschickt mit 200 cm³ einer Mischung von Natriumnitrat und Natriumcarbonat, die an beiden Salzen 2-n. war. Im äussersten Raum befand sich 2-n. Natriumcarbonatlösung, in welcher eine kupferne Kühlschlange als Kathode stand. Die Stromstärke betrug 4 Amp., die anodische Stromdichte 0,166 Amp./cm², die Temperatur im Anodenraum 18—20°.

Am Schluss der Elektrolyse, nach dem Durchsenden von 30 Amp.-Stdn., wurde die Ölschicht im Anodenraum abgehoben und durch Schütteln mit Kaliumbicarbonatlösung von Buttersäure befreit. Die Ausbeute an neutralem Rohöl erreichte 24 g nach 30 Amp.-Stdn.; dazu kommt noch ca. 1 g Rohöl, das dem alkalischen Elektrolyten durch

¹⁾ Aus der Diss. *Fritz Metz*, Basel 1936.

²⁾ *Helv.* **18**, 18, 549, 1005 (1935).

Äther entzogen wird. Von den 52,8 g Buttersäure, die in 150 cm³ Anolyt stecken, ist annäherungsweise die Hälfte noch vorhanden.

Bei der Rückgewinnung der Buttersäure stellte es sich heraus, dass die Säure, deren Reinheit vor der Verwendung kontrolliert worden war, niedriger siedende Anteile enthielt. Mit Hilfe der von *Haberland*¹⁾ beschriebenen Methode der Abscheidung als basisches Bleisalz liess sich aus dem durch fraktionierte Destillation an der *Widmer*-Kolonnen erhaltenen Säuregemisch Propionsäure (2,5 g) vom Sdp._{740 mm} 138—140° abtrennen.

0,5703 g Subst. verbrauchten 15,4 cm³ 0,5-n. NaOH

C₃H₆O₂ Äquiv.-Gew. Ber. 74,047 Gef. 74,07

Die nicht als basisches Bleisalz fällbare Fraktion vom Sdp._{735 mm} 116—118° war Essigsäure (1,5 g).

0,7483 g Subst. verbrauchten 25,0 cm³ 0,5-n. NaOH

C₂H₄O₂ Äquiv.-Gew. Ber. 60,03 Gef. 59,86

Die Bildung der beiden niedrigen Homologen beweist, dass an der Anode bei Gegenwart der Nitrate unter anderem ein oxydativer Abbau der Buttersäure stattfindet. Es wurde bereits bei früheren Gelegenheiten²⁾ gezeigt, dass Salpetersäure im Anodenraum die oxydative Zerstörung der organischen Verbindungen befördert.

3. Die fraktionierte Destillation des Rohöls.

Wir hatten bei der Untersuchung des aus den Propionat-Nitrat-Elektrolysen entstandenen Estergemisches die Erfahrung gemacht, dass eine Trennung durch fraktionierte Destillation nur unvollkommen gelingt; die wiederholte Destillation ist auch nicht gefahrlos, weil die organischen Nitrate bei höherer Temperatur explodieren. Ohne uns einer Täuschung hinzugeben über die Wirksamkeit einer derartigen Trennung haben wir doch das Rohöl einer gründlichen Fraktionierung unterworfen, wobei durch Wahl des Drucks dafür gesorgt wurde, dass die Siedetemperatur nie über 135° stieg. Bei den niedrig siedenden Anteilen wurde durch wirksame Kühlung der Vorlagen mit Kältemischungen die Verluste möglichst vermieden. Die einzelnen Fraktionen wurden qualitativ auf Nitrokörper und im *Lunge*'schen Nitrometer auf Salpetersäure-ester geprüft, und schliesslich durch Reduktions- und Verseifungsversuche ihre Zusammensetzung ermittelt. Die vorgängige fraktionierte Destillation ist aber unentbehrlich, um die zahlreichen Stoffe in einige Hauptanteile zu scheiden.

Bei einer ersten Aufarbeitung wurden 15 Fraktionen getrennt, beginnend mit einem Sdp. ca. 50° bei gewöhnlichem Druck, bis hinauf zum Sdp._{3 mm} 117—120°; der nitrometrisch ermittelte Stickstoffgehalt betrug im Minimum 0,42% (Sdp. 137—140°), im Maximum 9,99% (Sdp._{3 mm} 117—120°); primäre Nitrokörper waren in den niedersten Fraktionen vertreten, am stärksten bei der vom Sdp. 128—131°.

Bei einer späteren Bearbeitung von ca. 300 g Rohöl wurde die Zahl der Fraktionen vermindert auf sieben, nämlich: I. Sdp._{750 mm} 50—60°, 38 g; II. Sdp._{750 mm} 102—114°, 48 g; III. Sdp._{750 mm} 114—130°, 56 g; IV. Sdp._{100 mm} 90—115°, 68 g; V. Sdp._{12 mm} 93—105°, 39 g; VI. Sdp._{6 mm} 105—120°, 25 g; VII. Rückstand. 26 g.

¹⁾ Z. anal. Ch. **38**, 218 (1899).

²⁾ *Fr. Fichter* und *Gérald Bonhôte*, Helv. **3**, 401 (1920); *Fr. Fichter* und *Ernst Plüss*, Helv. **15**, 241 (1932).

4. Der Nitrokörper.

Um ihn zu isolieren, wurde das Rohöl nach Abtrennung der niedrigst siedenden Fraktion mit 2-n. Natronlauge in der Kälte durchgeschüttelt und das aus der gelbbraunen alkalischen Lösung durch Wiederansäuern gewonnene Öl (wenige Tropfen) mit Zinkstaub in schwefelsaurer Lösung reduziert. Nach dem Versetzen mit überschüssiger 50-proz. Natronlauge wurde das entstandene Basengemisch mit Wasserdampf übergetrieben und in Salzsäure aufgefangen. Die eingedampfte Lösung gab neben Ammoniumchlorid das in Alkohol lösliche und zerfließende Chlorid einer organischen Base, das nach wiederholtem Umlösen sich durch seinen Smp. 150—155° und durch seinen Chlorgehalt als n-Propylammoniumchlorid erwies (Schmelzpunkt des n-Propylammoniumchlorids 157—158°, *Curtius* und *Göbel*¹⁾).

0,0296 g verbrauchten nach *Mohr* 3,25 cm³ 0,1-n. AgNO₃.

C₃H₁₀NCl Ber. Cl 37,11 Gef. Cl 38,9%

Da der Nitrokörper die Reaktionen primärer Nitrokörper zeigte, so kann es sich nur um α-Nitropropan, CH₃—CH₂—CH₂NO₂ und um n-Propylammoniumchlorid handeln; der Schmelzpunkt des Chlorids ist nicht beweisend, da Isopropylammoniumchlorid fast gleich hoch schmilzt, 153—155°, *Skraup* und *Wiegmann*²⁾.

5. n-Hexan (Fraktion I).

Ungehindert durch das Natriumnitrat verläuft bei der Elektrolyse des n-Butyrat-Nitrat-Gemisches an einem kleinen Teil des Butyrats die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese, deren Produkt, das n-Hexan, sich in der niedersten Fraktion vom Sdp. 50—60° findet, neben Isopropyl-nitrat. Zur Reinigung wurde die Fraktion mit konz. Schwefelsäure unter häufigem Schütteln am Rückfluss erwärmt; das unverändert gebliebene Öl, 4 g aus 320 g Rohöl, war nun stickstofffrei, ging von 68—69° über, und zeigte das spez. Gew. d₁₉^{19°} 0,6616 (n-Hexan, Sdp. 744 mm 68,4—68,8°, d₄^{20°} 0,6603, *Brühl*³⁾).

0,2688 g Subst. gaben nach *V. Meyer* 73,5 cm³ Dampf (18°, 745 mm)

C₆H₁₄ Mol.-Gew. Ber. 86,109 Gef. 90.1

6. Fraktion II.

Sdp. 745 mm 102—114°; d₁₉^{19°} 0,9966

0,1953 g Subst. gaben im Nitrometer 17,0 cm³ NO (20°, 745 mm)
Gef. N 4,97%.

Die Fraktion ist ein Gemisch von Isopropyl-n-butyrat und Isopropyl-nitrat. 48 g der Substanz wurden mit Zinkstaub und Schwefelsäure am Rückflusskühler reduziert und dann mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat schieden sich 7 g unverseiftes Isopropyl-n-butyrat ab; Sdp. 750 mm 127—128°; d₂₀^{20°} 0,8565. *Silva*⁴⁾ gibt für diesen Ester an Sdp. 128°, spez. Gew. (13°) 0,8652.

Nach dem Abheben der Esterschicht wurden durch Kaliumcarbonat 15 g Isopropylalkohol ausgesalzen; er zeigte nach dem Trocknen über Calciumoxyd den Sdp. 735 mm 81—82° und d₁₉^{19°} 0,7890. *Atkins* und *Wallace*⁵⁾ geben an: Sdp. 760 mm 80,7—81,4° d₁₆^{11,8°} 0,80847. Dass kein n-Propylalkohol (Sdp. 760 mm 97,4°) vorliegt, ergibt sich aus dem p-Nitrobenzoat, das bei 110° schmilzt (*Buchner* und *Meisen-*

¹⁾ J. pr. [2] 37, 163 (1888).

²⁾ M. 10, 112 (1889).

³⁾ A. 200, 184 (1875).

⁴⁾ A. 153, 135 (1870).

⁵⁾ Soc. 103, 1471 (1913).

heimer¹⁾, Smp. 110°); n-Propyl-p-nitrobenzoat schmilzt bei 35°, *Fritsche & Co.*²⁾.

5,400; 3,970 mg Subst. gaben 0,3533; 0,2553 cm³ N₂ (13°, 715 mm)
C₁₀H₁₁O₄N Ber. N 6,70 Gef. N 7,35; 7,22%

Weiter konnten aus dem sauren Destillat 10 g Säure isoliert werden, die sich durch den Sdp._{735 mm} 159—161°, durch den Smp. — 5° bis — 3° und durch den Geruch als n-Buttersäure zu erkennen gaben.

Aus allen diesen Befunden geht hervor, dass Fraktion II ein Gemisch von Isopropyl-n-butyrat und Isopropyl-nitrat ist; das letztere siedet nach *Silva*³⁾ bei 101—102° und hat das spez. Gew. 1,036 bei 19°. Seine Gegenwart bedingt das gegenüber dem Isopropyl-n-butyrat erhöhte spez. Gewicht der Fraktion II; der nitrometrische Stickstoffgehalt deutet auf ein Mischungsverhältnis von 1 Isopropyl-nitrat auf 2,6 Isopropyl-n-butyrat, während dem gefundenen spez. Gewicht gerade umgekehrt ein Mischungsverhältnis von 3 Isopropyl-nitrat auf 1 Isopropyl-n-butyrat entsprechen würde. Vermutlich ist der Nitrometerwert zu niedrig, denn diese Bestimmungen geben ungenügende Resultate, sobald das organische Nitrat durch stickstofffreie organische Stoffe verdünnt ist.

7. Fraktion III.

Sdp._{750 mm} 114—130°; d_{20°}^{18°} 0,9218
0,2278 g Subst. gaben im Nitrometer 4,3 cm³ NO (20°, 745 mm)
Gef. N 1,1%

Es liegt hier wieder ein Gemisch von Isopropyl-n-butyrat und Isopropyl-nitrat vor, aber mit bedeutend weniger Isopropyl-nitrat als bei Fraktion II. Nach der Verseifung und Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure isolierten wir (nach Verarbeitung der Hauptmenge von Fraktion III) 20 g unverseiften Ester, aus dem durch fraktionierte Destillation 18 g reines Isopropyl-n-butyrat vom Sdp._{750 mm} 127—128° und vom d_{30°}^{20°} 0,8567 gewonnen wurden.

8. Fraktion IV.

Sdp._{100 mm} 90—120°; d_{20°}^{18°} 1,0039
0,2320 g Subst. gaben im Nitrometer 24,2 cm³ NO (19°, 730 mm)
Gef. N 5,86%.

65 g der Fraktion IV wurden durch Kochen mit 120 g Zinkstaub und 310 g 60-proz. Schwefelsäure unter Rühren am Rückflusskühler reduzierend verseift, und lieferten bei der Destillation mit Wasserdampf 35 g Öl, das zur völligen Verseifung von etwa noch vorhandenen Buttersäure-estern noch 4 Stunden mit 2-n. NaOH gekocht, und dann mit gebranntem Kalk gründlich entwässert wurde. Es handelt sich

¹⁾ B. 38, 627 (1905).

²⁾ D. R. P. 213 459, Frdl. 9, 971.

³⁾ A. 154, 256 (1870).

um ein Gemisch von Hexylalkoholen, das in Fraktion IV teilweise als Nitrat, teilweise als n-Butyrat vorliegt. Aus den Verseifungslaugen lässt sich n-Buttersäure gewinnen; der Stickstoffgehalt deutet auf eine Mischung von 2 Teilen Hexyl-nitrat und 1 Teil Hexyl-butytrat, die 6,00% N enthalten würde, während reines Hexyl-nitrat 9,52% N verlangt.

Nun wurde untersucht, welche Hexylalkohole vorliegen. Das Alkoholgemisch lieferte folgende Fraktionen:

- 1) Sdp._{745 mm} 100—142°, 3 g; 2) 142—144°, 7 g; 3) 144—147°, 10 g; 4) 147—180°, 4 g; 5) 180—200°, 2 g.

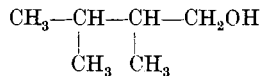
Durch Kochen von 12 g der Fraktionen 2 und 3 mit 10 g Phtalsäureanhydrid und 10 g Benzol wurde der vorhandene primäre Alkohol als saurer Phtalsäure-ester gebunden¹⁾ und mit Sodalösung aufgenommen, während ein sekundärer Alkohol mit Äther extrahiert wurde.

Der saure Phtalsäure-ester wurde durch Kochen mit 2-n. NaOH verseift und lieferte 2 g Hexylalkohol, Sdp._{748 mm} 143—145°, d_{20}^{199} 0,8268.

4,722; 4,694 mg Subst. gaben 12,020; 11,945 mg CO₂ und 5,620; 5,640 mg H₂O

C ₆ H ₁₃ ·OH	Ber. C 70,51	H 13,82%
Gef. „	69,42; 69,40	„ 13,32; 13,42%

Dem Siedepunkt und der Dichte nach liegt 2,3-Dimethylbutanol-(1) vor,



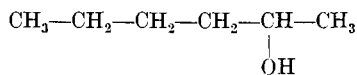
für welches *A. Gorski*²⁾ den Sdp._{761 mm} 144—145° und die Dichte $d_{40}^{20,5}$ 0,8297 angibt; ebenso stimmt darauf das Phenylurethan, Smp. 30°, aus Petroläther, für welches *Gorski* den Smp. 28—29° fand.

Der mit Phtalsäure-anhydrid in Benzollösung nicht reagierende Anteil (er war zweimal dieser Behandlung unterworfen worden) zeigte folgende Konstanten: Sdp._{748 mm} 137—139°; d_{20}^{189} 0,8239.

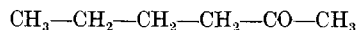
3,700; 3,900 mg Subst. gaben 9,495; 10,020 mg CO₂ und 4,340; 4,605 mg H₂O

C ₆ H ₁₃ ·OH	Ber. C 70,51	H 13,82%
Gef. „	69,99; 70,07	„ 13,12; 13,21%

Es handelt sich demnach um Hexanol-(2):



für welches *Zelinsky* und *Przewalski*³⁾ angeben: Sdp._{732 mm} 138—139°; d_{40}^{0} 0,8287. Zur näheren Charakterisierung wurde das Hexanol-(2) durch Chromtrioxydlösung bei 60° zu Hexanon-(2)



¹⁾ Vgl. *F. W. Semmler* und *K. Bartelt*, B. **40**, 1365 (1907).

²⁾ ZK. **45**, 168 (1913).

³⁾ ZK. **40**, 1105 (1908).

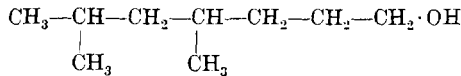
oxydiert; Sdp._{750 mm} 126—128°. Nach *Wagner*¹⁾ liegt der Sdp._{755 mm} bei 127—127,5°. Das Semicarbazon schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 123°; *Kijner*²⁾ fand Smp. 122°.

4,315; 4,500 mg Subst. gaben 8,490; 8,880 mg CO₂ und 3,500; 3,710 mg H₂O
3,905; 3,405 mg Subst. gaben 0,9531; 0,8330 cm³ N₂ (14°, 695 mm)

C ₇ H ₁₅ ON ₃	Ber. C 53,46	H 9,62	N 26,74%
Gef. „	53,66; 53,82	„ 9,07; 9,22	„ 26,55; 26,61%

Die Fraktionen 2 und 3 des Alkoholgemisches bestehen also aus etwa 30% 2,3-Dimethyl-butanol-(1) und etwa 70% Hexanol-(2), die in der Fraktion IV des Rohöls teils als Nitrat, teils als Butyrat enthalten sind.

Die viel höher siedenden Fraktionen 4 und 5 des Alkoholgemisches gaben durch weiteres Destillieren schliesslich 1,5 g eines Öles vom Sdp._{740 mm} 194—196°, d₂₀^{19°} 0,8592, das mit einer gleichsiedenden Portion (0,5 g) aus Fraktion V vereinigt wurde. Nach den physikalischen Daten liegt ein Nonylalkohol vor, und zwar 2,4-Dimethyl-heptanol-(6). Sdp. 194—195° korr., d⁰ 0,8787, *M. Guerbet*³⁾:



doch stimmten die Analysen des sorgfältig von anderen Stoffen befreiten Präparats besser auf ein Octanol.

4,115; 3,820 mg Subst. gaben 11,165; 10,335 mg CO₂ und 5,115; 4,775 mg H₂O

C ₈ H ₁₈ O	Ber. C 73,77	H 13,94%
C ₉ H ₂₀ O	Ber. „ 74,92	„ 13,98%
Gef. „	74,00; 73,79	„ 13,90; 13,91%

Die Frage kann erst entschieden werden, wenn mehr Substanz vorliegt.

9. Fraktion V.

Sdp._{12 mm} 93—105°; Hauptmenge Sdp._{13 mm} 96—97°; d_{19°}^{19°} 1,2710

0,1086 g Subst. gaben 24,6 cm³ NO (16°, 752 mm)

Gef. N 13,23%

Der Stickstoffbestimmung nach könnte man vermuten, es handle sich um ein Hexylen-glykol-dinitrat, C₆H₁₂O₆N₂ mit 13,46% Stickstoff. Allein die Reduktion mit Eisen und Essigsäure ergab Propylen-glykol, Sdp._{11 mm} 85—85,5°, zähflüssiges farbloses Öl von süßem Geschmack.

5,385; 5,140 mg Subst. gaben 9,375; 8,975 mg CO₂ und 5,040; 4,870 mg H₂O

C ₃ H ₈ O ₂	Ber. C 47,33	H 10,60%
Gef. „	47,48; 47,62	„ 10,47; 10,60%

Es handelt sich um Propan-diol-(1,2), Sdp. 188—189°, Sdp._{21 mm} 96—98°, *U. Nef*⁴⁾, und nicht um Propan-diol-(1,3), Sdp. 214°, erstarrt im Kohlendioxydschnee-Äther-Gemisch. In der Fraktion V steckt das Propan-diol-(1,2)-dinitrat von *Henry*⁵⁾, dessen

¹⁾ J. pr. [2] 44, 285 (1891).

²⁾ J. pr. [2] 64, 115 (1901); vgl. *Michael*, Am. Soc. 41, 416 (1919).

³⁾ C. r. 149, 130 (1909).

⁴⁾ A. 335, 203 (1904).

⁵⁾ Ann. chim. [4] 27, 261 (1872).

Dichte bei 5° 1,335 beträgt; neben dem Dinitrat befindet sich noch das Nitrat des Octanols oder Nonanols, von dem am Schluss von Abschnitt 8, Fraktion IV, die Rede war. Ausserdem enthält Fraktion V auch Buttersäure-ester des Propan-diols-(1,2) oder des fraglichen Alkohols; darum liegen sowohl der Stickstoffgehalt (C₃H₆O₆N₂ Ber. N 16,87, Gef. 13,23%) als das spez. Gewicht unter den berechneten Werten.

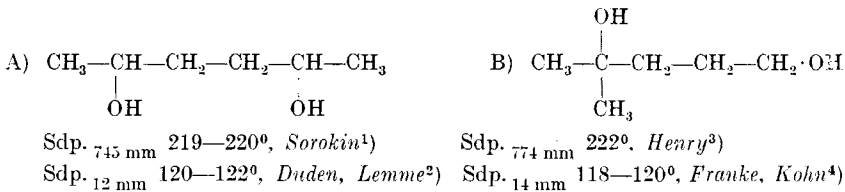
10. Fraktion VI.

Sdp. 6 mm 105—120°; d_{20°}^{18°} 1,2288
 0,1498 g Subst. gaben 28,4 cm³ NO (18°, 747 mm)
 Gef. N 10,94%

Nach der Reduktion und Verseifung mit Eisenpulver und Essigsäure (wobei man Verluste durch Verflüchtigung des Glykols mit Wasserdampf zu vermeiden hat) erhielten wir ein Hexen-glykol vom Sdp. 13 mm 120—123°, Sdp. 740 mm 217—222°, d_{20°}^{19°} 0,9798.

4,390; 4,025 mg Subst. gaben 9,570; 8,750 mg CO₂ und 4,685; 4,230 mg H₂O
 C₆H₁₄O₂ Ber. C 60,96 H 11,95%
 Gef. „ 59,45; 59,29 „ 11,94; 11,76%

Von den verschiedenen Isomeren der Formel C₆H₁₄O₂ kommen dem Siedepunkt nach 2 in Frage, nämlich das Hexan-diol-(2,5) A und das 2-Methyl-pentan-diol-(2,5) B:



Um zu entscheiden, welches der beiden vorliegt, stellten wir Hexan-diol-(2,5) durch Reduktion von Acetyl-aceton⁵⁾ nach Duden und Lemme⁶⁾ dar und verglichen es mit dem vorliegenden Glykol; es erwies sich aber als verschieden davon, namentlich durch seine viel geringere Viskosität, so dass die Durchflusszeit in einem einfachen Viskosimeter beim Hexan-diol-(2,5) 89,6 Sekunden, beim vorliegenden Diol aber nur 7,5 Sekunden beträgt. Demnach muss es sich um das 2-Methyl-pentan-diol-(2,5) (Formel B) handeln.

¹⁾ J. pr. [2] 23, 18 (1881).

³⁾ C. r. 143, 1221 (1906).

²⁾ B. 35, 1335 (1902).

⁴⁾ M. 28, 1006 (1907).

⁵⁾ Für die Darstellung von Acetyl-aceton probierten wir, die Elektrolyse des Diacet-bernsteinsäure-esters nach S. P. Mulliken, Am. 15, 532 (1893), und J. B. Weems, Am. 16, 583 (1894) durchzuführen, die in den organisch-elektrochemischen Lehrbüchern oft in einem besondern Kapitel als Schulbeispiel hervorgehoben wird, mussten aber feststellen, dass die präparative Darstellung des Esters so nicht gelingt; man kann nur durch die Fichtenspanreaktion seine Entstehung nachweisen.

⁶⁾ B. 35, 1335 (1902).

Als primär-tertiäres Glykol reagiert es nur langsam mit Phenylisocyanat, lieferte aber doch einen Di-carbanilsäure-ester, weisses Krystallpulver aus Alkohol, Smp. 121,5°.

3,890; 4,525 mg Subst. gaben 9,630; 11,205 mg CO₂ und 2,380; 2,710 mg H₂O
5,565; 4,710 mg Subst. gaben 0,3920; 0,3386 cm³ N₂ (13°, 711 mm)

C₂₀H₂₄O₄N₂ Ber. C 67,38 H 6,79 N 7,86%
Gef. „ 67,52; 67,53 „ 6,84; 6,70 „ 7,87; 8,03%

Der zum Vergleich dargestellte Di-carbanilsäure-ester des Hexan-diol-(2,5) entsteht viel rascher und glatter und schmilzt nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 168°.

4,050; 4,100 mg Subst. gaben 9,975; 10,090 mg CO₂ und 2,515; 2,505 mg H₂O
3,820; 3,900 mg Subst. gaben 0,2822; 0,2822 cm³ N₂ (14°, 704 mm)

C₂₀H₂₄O₄N₂ Ber. C 67,38 H 6,79 N 7,86%
Gef. „ 67,17; 67,12 „ 6,95; 6,84 „ 8,14; 7,97%

11. Fraktion VII (Rückstand).

Nicht mehr unzersetzt destillierbar. d_{20°}^{18°} 1,3321
0,1573 g Subst. gaben 22,8 cm³ NO (18°, 747 mm)
Gef. N 8,36%

25 g wurden mit Eisenpulver und Essigsäure reduziert und lieferten bei der Aufarbeitung neben etwa 3 g Methyl-pentan-diol-(2,5) 2 g einer Fraktion vom Sdp._{13 mm} 165—167°, die etwas Stickstoff enthielt und schwach alkalische Reaktion aufwies. Durch Fällung mit Mercurichloridlösung wurden die aminartigen Stoffe entfernt, worauf eine farblose dickliche Flüssigkeit vom Sdp._{10 mm} 165—167° übergang, deren Aussehen und deren Reaktionen (süßes Geschmack; Bildung von Acrolein beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat) auf Glycerin deutete. Die Elementaranalyse ergab etwas zu hohe Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte, offenbar infolge der Gegenwart von wenig Hexan-diol; bessere Zahlen gab das mit Hilfe von Benzoylchlorid dargestellte Glycerin-tribenzoat, das nach viermaligem Umkrystallisieren aus Petroläther und aus Methylalkohol den Smp. 77° besass, vgl. *Lipp* und *Miller*¹⁾, 76°; *Labrouste*²⁾, 75,5—76,5°.

4,000; 4,400 mg Subst. gaben 10,545; 11,600 mg CO₂ und 1,905; 2,110 mg H₂O
C₂₄H₂₀O₈ Ber. C 71,26 H 4,99%
Gef. „ 71,90; 71,90 „ 5,33; 5,37%

Es lässt sich auf Grund der vorhandenen Beobachtungen nicht erkennen, ob in der Fraktion VII unter anderem ein Glycerin-dinitrat vorgelegen hat, dessen Stickstoffgehalt allerdings rund doppelt so hoch wäre (Ber. N 15,47%) als der gefundene.

12. Überblick über die erhaltenen Verbindungen. Theoretisches.

Stellen wir sämtliche sicher nachgewiesenen Produkte, Kohlenwasserstoffe, Nitrate, Butyrate und Nitroverbindungen zusammen, so erhalten wir folgende Liste der durch Elektrolyse einer Mischung

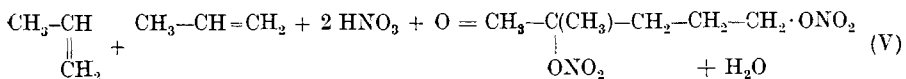
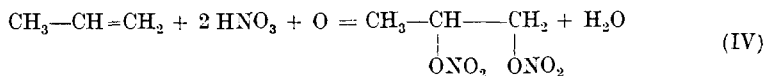
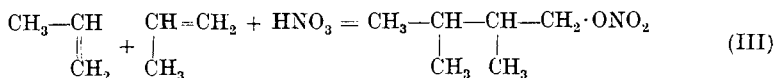
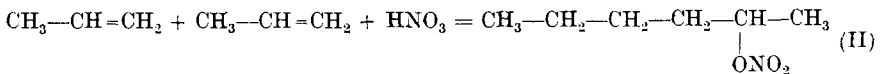
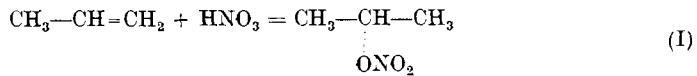
¹⁾ J. pr. [2] 88, 373 (1913).

²⁾ C. r. 159, 306, Anm. 1 (1914).

von n-Butyrat und Nitrat bei Gegenwart von Kaliumbicarbonat erhaltenen Stoffe:

- a) α -Nitropropan, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{NO}_2$;
- b) n-Hexan, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$, entstanden durch Kolbe'sche Kohlenwasserstoffsynthese, unbeeinflusst durch die Gegenwart des Natriumnitrats;
- c) Isopropyl-nitrat, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{ONO}_2 \text{ (I)} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$;
- d) Isopropyl-butyrat, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$;
- e) Hexanol-(2)-nitrat, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH(O}\cdot\text{NO}_2\text{)—CH}_3$ (II), neben dem entsprechenden Butyrat;
- f) 2,3-Dimethyl-butanol-(1)-nitrat $\text{CH}_3\text{—CH—CH—CH}_2\text{—O}\cdot\text{NO}_2$ (III), neben dem entsprechenden Butyrat;
- $\begin{array}{cc} | & | \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$
- g) Propan-diol-(1,2)-dinitrat $\text{CH}_3\text{—CH—CH}_2$ (IV), neben dem entsprechenden Butyrat;
- $\begin{array}{cc} | & | \\ \text{ONO}_2 & \text{ONO}_2 \end{array}$
- h) 2-Methyl-pentan-diol-(2,5)-dinitrat $\text{CH}_3\text{—C—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\cdot\text{ONO}_2$ (V), neben dem entsprechenden Butyrat;
- $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{ONO}_2 \end{array}$
- i) Glycerin in Form eines Nitrats, eines Nitrat-Butyrats, oder aus einem Nitro-propan-diol-dinitrat entstanden.

Wenn wir vom α -Nitro-propan, (dessen Bildung auf einen andern Reaktionsmechanismus zurückzuführen ist), vom n-Hexan (entstanden durch Kolbe'sche Kohlenwasserstoffsynthese), vom Glycerin und von den Buttersäure-estern (die den Salpetersäure-estern entsprechen) absehen, so lassen sich alle Verbindungen vom Propylen ableiten, etwa im Sinne folgender vorläufigen Schemata:



Die Produkte sind durchaus vergleichbar den bei der Propionat-Nitrat-Elektrolyse erhaltenen¹⁾ Äthyl-nitrat, Butyl-nitrat, Äthylenglykol-dinitrat, Tetramethylen-glykol-dinitrat, aber ihre teilweise verzweigten Ketten verlangen gebieterisch die Annahme der Mitwirkung von Propylen, wie wir im Schema angedeutet haben.

Man kann daraus folgenden Schluss ziehen: nur solche Fettsäuren, deren Elektrolyse ungesättigte Kohlenwasserstoffe liefert, sind im Stande, ausser dem Nitrat des dem Säureradikal entsprechenden Alkyls, Dinitrate der entsprechenden Alkene, sowie Nitrate der synthetischen Alkyle und Alkene von doppelter Kohlenstoffatomzahl zu bilden. Darum gibt die Elektrolyse von Nitrat-Acetat-Gemischen weder Alken-dinitrate noch synthetische Produkte.

Aus der Tatsache, dass Nitrat-Acetat-Gemische trotz der Äthansynthese kein Äthyl-nitrat liefern, und aus der weiteren Beobachtung, dass eines der Hexyl-nitrate sowie das Hexen-dinitrat aus der Butyrat-Nitrat-Elektrolyse sich nicht vom n-Hexan ableiten lässt, muss man folgern, dass die elektrochemische Synthese organischer Nitrate von der Kolbe'schen Kohlenwasserstoffsynthese unabhängig ist. Damit wird es auch verständlich, dass *F. Fichter* und *Hans Buess*²⁾ bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Di-propionyl-peroxyd keines der synthetischen Produkte, Butyl-nitrat oder Tetramethylen-glykol-dinitrat, erhalten haben. Als Arbeitshypothese für die im Gang befindlichen weiteren Versuche nehmen wir darum eine neue, unter dem Einfluss von Salpetersäure bzw. von Nitrationen zu beobachtende Elektrosynthese von höheren Alkyl-nitrat und Alken-dinitrat aus Alkenen an, im Sinne der obigen schematischen Formulierungen, wobei die Bildung der Glykol-dinitrate nur unter gleichzeitiger Sauerstoffzufuhr möglich ist.

Wir benützen gerne die Gelegenheit, um der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel, der *Chemischen Fabrik vorm. Sandoz* in Basel, Herrn Dr. *Alfred Pfister* in Englewood, N. J., U. S. A. und einem ungenannten Gönner in Riehen b. Basel für die reichen Geschenke, die uns die ungestörte Durchführung unserer wissenschaftlichen Untersuchungen trotz der Herabsetzung der vom Staate gewährten Beiträge ermöglichen, den wärmsten Dank auszusprechen.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

¹⁾ Helv. 18, 24 (1935).

²⁾ Helv. 18, 549 (1935).