

107. Elektrolysen von Mischungen von Isovalerianaten und Nitraten

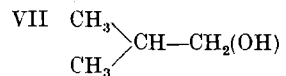
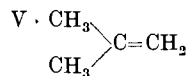
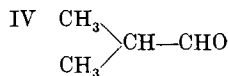
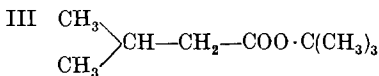
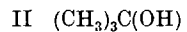
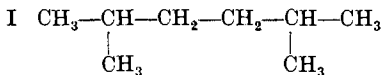
von Fr. Fichter und Fritz Metz¹⁾.

(28. V. 36.)

1. Einleitung.

Bei der Elektrolyse von Lösungen der Alkalisalze der Propionsäure und der Buttersäure mit Alkalinitraten erhielten wir überraschenderweise verschiedene synthetische Nitrate, wie z. B. Butylnitrat und Tetramethylen-glykol-dinitrat²⁾ aus Propionat, sowie zwei Hexanol-nitrate und ein Hexen-glykol-dinitrat aus n-Butyrat, deren Entstehung nur verständlich wird, wenn man annimmt, dass die als Elektrolysenprodukt auftretenden Alkene mit Salpetersäure unter Zusammenlagerung, Esterbildung und Oxydation reagieren. Wir haben diese Versuche mit Isovalerianaten fortgesetzt und auch hier einige interessante synthetische Körper erhalten. Um ihre Bildung zu verstehen, ist es notwendig, auf die sorgfältigen Untersuchungen von J. Petersen³⁾ zurückzugreifen, der bei der Elektrolyse der Isovalerianate folgende Stoffe nachgewiesen hat:

- 1) Di-isobutyl = 2,5-Dimethyl-hexan I, als Produkt der Kolbe'schen Kohlenwasserstoff-synthese,
- 2) das Trimethyl-carbinol II,
- 3) das Isovalerianat des Trimethyl-carbinols III,
- 4) den Isobutyraldehyd IV,
- 5) das Isobutylen = Methyl-propen V,
- 6) das β -Butylen = Buten-(2) VI. Die Entstehung dieses Alkens sowohl als die des Trimethyl-carbinols sind nur unter Annahme von Umlagerungen⁴⁾ zu deuten; die Hofer- und Moest'sche Reaktion sollte aus Isovalerianat lediglich Isobutylalkohol VII und sein Entwässerungsprodukt Isobutylen V erzeugen.



2. Elektrolysen von Isovalerianat-Nitrat-Mischungen.

Wir verwendeten als Anodenflüssigkeit jeweils 150 cm³ einer Lösung von Natrium-isovalerianat und Natriumnitrat, die im Liter 408 g Isovaleriansäure (neutralisiert mit

¹⁾ Aus der Diss. F. Metz, Basel 1936; vgl. auch Helv. 19, 597 (1936).

²⁾ Fr. Fichter, W. Siegrist und Hans Buess, Helv. 18, 18 (1935).

³⁾ Z. physikal. Ch. 33, 295 (1900).

⁴⁾ Vgl. W. Hüchel, P. Ackermann, J. pr. [2] 136, 15 (1933).

Natronlauge) und 170 g Natriumnitrat enthielt, und somit an Isovalerianat 4-n., an Nitrat 2-n. war. Die anodische Zelle steckte in einer zweiten, die eine Mischung aus Natriumcarbonat und Natriumnitrat (an beiden Salzen 2-n.) enthielt; im äusseren Raum befand sich eine kupferne Kühlschlange als Kathode in 230 cm³ einer 2-n. Natriumcarbonatlösung.

Die Anode, ein Platinblech von 30 cm² Oberfläche, wurde mit 4 Amp. belastet, was einer Stromdichte von 0,133 Amp./cm² entspricht.

Nach 32 Amp.-Stunden hatten sich ca. 35 cm³ Rohöl angesammelt; mit Hilfe von Äther entzogen wir dem Elektrolyten weitere 0,3 g. Es wurden 10 derartige Elektrolysen durchgeführt. Von der Verarbeitung des Rohöls berichtet Abschnitt 3.

Hier sei noch angeführt, dass durch Destillation des wässrigen, vom Rohöl befreiten Elektrolyten 1,8 cm³ tertiär-Butylalkohol = Trimethyl-carbinol II gewonnen wurden, die sich aus dem Destillat beim Sättigen mit Kaliumcarbonat ausschieden; Sdp. 740 mm 81—83°, d_{20}^{20} 0,7847, in Übereinstimmung mit den Angaben von *S. Young* und *E. C. Fortey*¹⁾ und von *J. W. Brühl*²⁾; Carbanilsäure-ester, Smp. 132—133°, in Übereinstimmung mit *Knoevenagel*³⁾.

4,225; 4,405 mg Subst. gaben 10,670; 11,130 mg CO₂ und 3,085; 3,190 mg H₂O
5,160 mg Subst. gaben 0,3656 cm³ N₂ (14°, 700 mm)

C ₁₁ H ₁₅ O ₂ N	Ber. C 68,35	H 7,83	N 7,25%
	Gef. „ 68,87; 68,91	„ 8,17; 8,10	„ 7,76%

Damit ist der Befund *J. Petersen's* auch für die Mischelektrolyse mit Nitrat bestätigt.

Die vom tert. Butylalkohol befreite wässrige Lösung wurde mit starker Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert. So erhielten wir Isovaleriansäure zurück, die der Hauptmenge nach (50 g) bei der richtigen Temperatur siedete; die allerersten Fraktionen zeigten bei der Titration zu niedrige Molekulargewichte (Sdp. 140—160°, Mol.-Gew. 82,0, 2 g; Sdp. 160—170°, Mol.-Gew. 93,9, 5 g), doch liess sich keine der niedrigen Homologen in reinem Zustand fassen.

3. Verarbeitung des Öles.

Das Rohöl enthielt nur wenig Nitrokörper, keine Aldehyde oder Ketone, war kaum explosiv und zersetzte sich bei einem Destillationsversuch erst oberhalb 130° unter Entwicklung roter Dämpfe. Es wurde an einer *Widmer*-Kolonne fraktioniert, wobei durch Druckverminderung dafür gesorgt wurde, dass die Siedetemperatur nie 130° erreichte. Folgende Hauptanteile⁴⁾ wurden aus 300 g Rohöl nach viermaliger fraktionierter Destillation erhalten:

- | | |
|------------------------------|---|
| 1) Sdp. 740 mm 78—84°, 8 g; | 2) Sdp. 100 mm 47—51°, 81 g; |
| 3) Sdp. 100 mm 70—76°, 10 g; | 4) Sdp. 100 mm 80—90°, 9 g; |
| 5) Sdp. 12 mm 48—55°, 45 g; | 6) Sdp. 12 mm 70—76°, 69 g; |
| 7) Sdp. 12 mm 90—110°, 12 g; | 8) nicht mehr ohne Zersetzung
destillierbarer Rückstand, 40 g. |

Fraktion 1, d_{20}^{15} 0,7790, enthält keine Nitrate, sondern besteht aus einem Gemisch von 2,5-Dimethyl-hexan (I), Sdp. 108,5°, d_{15}^{15} 0,6993, *Clarke*⁵⁾, und *Isobutylalkohol* (VII), Sdp. 760 mm

¹⁾ Soc. 81, 717 (1902), Sdp. 760 mm 82°, 55.

²⁾ A. 203, 17 (1880), d_{40}^{20} 0,7864.

³⁾ A. 297, 148 (1897), Smp. 136°, aus Äther.

⁴⁾ Die Zwischenläufe sind nicht berücksichtigt in der Tabelle.

⁵⁾ Am. Soc. 31, 589 (1909).

107,19—107,48°, d_{25}^{25} 0,80014—0,80032, *R. F. Brunel*¹⁾. Der Carbanilsäure-ester aus unserem Präparat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 84,5°; *W. Hückel* und *P. Ackermann*²⁾ geben als Smp. 86° an.

Fraktion 2, d_{20}^{18} 0,7035, enthält nur wenig Alkyl-nitrat und besteht vorwiegend aus dem 2,5-Dimethyl-hexan (I), das nach Reinigung durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure den Sdp. 107 bis 107,2° und das spezifische Gewicht d_{20}^{18} 0,6968 zeigte, in Übereinstimmung mit der oben angeführten Literaturstelle und mit den Messungen von *K. v. Auwers* und *F. Eisenlohr*³⁾, Sdp._{757 mm} 108,5 bis 109,5°, d_4^{15} 0,6978.

Fraktion 3, d_{20}^{18} 0,9610, enthält Nitrate und wurde darum mit Zinkstaub und Schwefelsäure reduziert, mit Wasserdampf destilliert, und dann noch zur Verseifung von Carbonsäure-estern mit Kaliumhydroxyd am Rückflusskühler gekocht. Bei erneuter Destillation mit Wasserdampf gingen mit den ersten Anteilen Alkohole über, die nach dem Trocknen mit gebranntem Kalk bei 97—105° siedeten und d_{20}^{18} 0,8047 aufwiesen. Der Carbanilsäure-ester schmolz zuerst bei 55°; beim Umkrystallisieren aus Petroläther stieg der Schmelzpunkt immer höher und erreichte zuletzt 85°. Diese Beobachtungen deuten auf ein Gemisch von Isobutylalkohol⁴⁾ (VII) und sekundären Butylalkohol = Butanol-(2) (VIII, siehe Formeltabelle am Schluss); für letzteren geben *W. Hückel* und *P. Ackermann*⁵⁾ an: Sdp._{740 mm} 98,5°; Carbanilsäure-ester, Smp. 64,5°; Eutektikum aus den Carbanilsäure-estern des Isobutylalkohols (1 Teil) und des sekundären Butylalkohols (3 Teile), Smp. 60°.

Der aus der kleinen stickstoffarmen Fraktion 4 durch reduzierende Verseifung erhaltene Alkohol war identisch mit dem aus Fraktion 5 gewonnenen und wurde darum mit jenem vereinigt.

Fraktion 5 ist Stickstoff-frei; sie besteht aus dem Isovaleriansäure-ester eines Butylalkohols. 40 g der Fraktion wurden durch 12-stündiges Kochen mit 120 cm³ 4-n. Kaliumhydroxyd verseift und lieferten bei der Destillation mit Wasserdampf ca. 20 g sekundären Butylalkohol, dessen Hauptmenge bei 94—97°⁶⁾ siedete und das spezifische Gewicht d_{20}^{18} 0,8059 aufwies; *Béhal*⁷⁾ gibt für die Dichte an d_4^{22} 0,819. Der Carbanilsäure-ester, aus Petroläther umkrystallisiert, schmolz bei 64° statt 64,5° (s. o.).

4,410; 4,430 mg Subst. gaben 11,095; 11,160 mg CO₂ und 3,120; 3,075 mg H₂O
4,200; 4,190 mg Subst. gaben 0,2920; 0,2847 cm³ N₂ (14°, 701 mm; 14°, 707 mm)

C ₁₁ H ₁₅ O ₂ N	Ber. C 68,35	H 7,83	N 7,25%
	Gef. „ 68,61; 68,71	„ 7,91; 7,77	„ 7,63; 7,52%

¹⁾ B. 44, 1004 (1911).

²⁾ J. pr. [2] 136, 23 ff. (1933).

³⁾ Z. physikal. Ch. 83, 430 (1913).

⁴⁾ Die Konstanten sind oben angeführt.

⁵⁾ J. pr. [2] 136, 23 ff. (1933).

⁶⁾ *W. Hückel, P. Ackermann*, loc. cit.

⁷⁾ Bl. [4] 25, 481 (1919).

Der sekundäre Butylalkohol wurde mit Chromsäurelösung oxydiert zum Butanon-2 = Methyl-äthyl-keton, dessen Sdp._{730 mm} 76—78° mit dem von *G. G. Henderson, J. A. R. Henderson* und *I. M. Heilbron*¹⁾ angegebenen Sdp._{760 mm} 79,3—79,5° übereinstimmt, während das Semicarbazon nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 147° statt 148°²⁾ schmolz.

Durch Ansäuern gewannen wir aus der Verseifungsflüssigkeit Isovaleriansäure vom Sdp._{740 mm} 175—176°. Damit ist die Zusammensetzung von Fraktion 5 endgültig festgelegt; sie besteht aus sekundärem Butyl-isovalerianat (IX, Formeltabelle am Schluss) und ist isomer mit dem von *J. Petersen* bei der Elektrolyse von Alkali-isovalerianat ohne Nitratzusatz erhaltenen tertiären Butyl-isovalerianat (III). Inwiefern die Gegenwart von Nitrat die Bildung des sekundären Butylalkohols begünstigt, ist nicht durchsichtig.

Fraktion 6, d_{20}^{17} 0,9645.

0,1929 g Subst. gaben im Nitrometer 3,7 cm³ NO (18°, 745 mm)
Gef. N 1,1%

60 g wurden mit Zinkstaub und Schwefelsäure reduziert und verseift, wodurch schliesslich 30 g eines trockenen Alkoholgemisches erhalten wurden, das an der *Widmer*-Kolonne folgende Fraktionen ergab:

1) Sdp._{743 mm} 120—140°, 1,5 g; 2) 140—162°, 2 g; 3) 164—166°, 24 g; 4) 166—176°, 1,5 g.

Der Hauptanteil zeigte d_{20}^{20} 0,8296 und war ein Octanol. Mit Phtalsäure-anhydrid in benzolischer Lösung reagierte dieses Octanol auch nach fünfstündigem Erwärmen nicht, also handelt es sich nicht um einen primären Alkohol. Dagegen wurde er bei 15-stündigem Erhitzen mit Phtalsäure-anhydrid ohne Lösungsmittel gebunden; aus dem sauren Phtalsäure-ester gewannen wir 11 g sekundäres Octanol vom Sdp._{730 mm} 164—165° und d_{20}^{20} 0,8267, von campherartigem Geruch. Das mit Cyansäuredampf erhaltene Allophanat schmolz bei 181°.

4,320; 4,645 mg Subst. gaben 11,765; 12,620 mg CO₂ und 5,510; 5,920 mg H₂O
C₈H₁₈O Ber. C 73,77 H 13,94%
Gef. „ 74,28; 74,10 „ 14,27; 14,26%

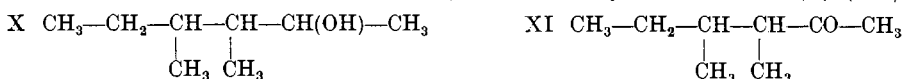
Durch Oxydation mit Dichromat und Schwefelsäure entstand ein Octanon vom Sdp._{730 mm} 153—155° und d_{20}^{19} 0,8209, dessen Semicarbazon, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 117° schmolz.

4,495; 4,195 mg Subst. gaben 9,680; 9,010 mg CO₂ und 4,110; 3,880 mg H₂O
4,730; 3,910 mg Subst. gaben 0,9800; 0,8109 cm³ N₂ (17°, 711 mm; 16°, 710 mm)
C₉H₁₉ON₃ Ber. C 58,32 H 10,34 N 22,70%
Gef. „ 58,73; 58,58 „ 10,23; 10,35 „ 22,82; 22,88%

¹⁾ B. 47, 887 (1914).

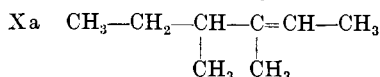
²⁾ R. Robinson, Soc. 109, 1044 (1916).

Die physikalischen Konstanten des Alkohols, des Allophanats, des Ketons und des Semicarbazons passen am besten auf 3,4-Dimethyl-hexanol-(5) (X) und 3,4-Dimethyl-hexanon-(5) (XI)



Für den Alkohol gibt *J. Colonge*¹⁾ an: Sdp. 164—167°, $d_4^{15^\circ}$ 0,840, campherartiger Geruch, Allophansäure-ester Smp. 182°; für das Keton fand derselbe Autor Sdp. 152—154°, $d_4^{15^\circ}$ 0,833, Semicarbazon, aus Chloroform-Petroläther, Smp. 119°.

Die auf den ersten Blick befremdlich erscheinende Formel X erhält eine willkommene Stütze durch eine neue Beobachtung von *N. L. Drake* und *F. P. Veitch*²⁾, die beim Erwärmen von Butanol-(2) (an Stelle von Buten-(2) angewandt) mit 75-proz. Schwefelsäure auf 80° während 48 Stunden 3,4-Dimethyl-hexen-(2) (Xa) erhielten:



Damit ist bewiesen, dass auch unser Octanol aus Buten-(2) stammt.

Ein kleiner, mit Phtalsäure-anhydrid überhaupt nicht reagierender Anteil von Fraktion 6, Sdp._{730 mm} 162—163°, $d_{20}^{19^\circ}$ 0,8468, war vermutlich tertiär-Butylisovalerianat (III), das als schwer verseifbarer Ester alle Behandlungen überstanden hatte.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	Ber. C 68,29	H 11,47%
	Gef. „ 69,53; 69,54	„ 11,84; 11,92%

Fraktion 7, $d_{20}^{20^\circ}$ 1,0531

0,1053 g Subst. gaben im Nitrometer 7,0 cm³ NO (20°, 729 mm)
Gef. N 3,7%

Nach Reduktion und Verseifung gewannen wir 2 g Octanol vom Sdp. 164—166°, vgl. Fraktion 6, und 2 g eines Glykolgemisches, das mit dem aus dem Rückstand gewonnenen vereinigt wurde.

Rückstand, nicht ohne Zersetzung destillierbar, $d_{20}^{20^\circ}$ 1,1573:
0,1175 g Subst. gaben im Nitrometer 13,0 cm³ NO (20°, 729 mm)
Gef. N 6,2%

Das hohe spezifische Gewicht und der vergleichsweise hohe Stickstoffgehalt deuteten darauf hin, dass in dieser Fraktion Glykoldinitrate steckten. Wir haben übrigens bei allen Fraktionen nach der nitrometrischen Methode zu geringe Stickstoffgehalte gefunden (ein Buten-glykol-dinitrat enthält der Formel $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2$ nach 15,56% N), weil offenbar etwas längere Kohlenwasserstoffketten die nitrometrische Reaktion wie ein Verdünnungsmittel lähmen. Trotzdem ist diese Analysenmethode zur vorläufigen Charakterisierung der Fraktionen bequem.

¹⁾ Bl. [4] 49, 445, 444 (1931).

²⁾ Am. Soc. 57, 2623 (1935).

39 g Öl wurden mit Eisen und Essigsäure reduziert und lieferten schliesslich 10 g eines Glykologemisches vom Sdp. $_{11\text{ mm}}$ 80—150°, das mit dem entsprechenden Anteil von Fraktion 7 vereinigt nach nochmaliger Destillation folgendes Bild ergab:

- 1) Sdp. $_{12\text{ mm}}$ 85—110°, 3,8 g; 2) Sdp. $_{12\text{ mm}}$ 120—140°, 3,7 g;
 3) Sdp. $_{12\text{ mm}}$ 140—155°, 2,9 g.

Eine erneute Destillation verengerte die Siedepunktsgrenzen, verringerte aber auch die Mengen der 3 Fraktionen:

- A. Sdp. $_{12\text{ mm}}$ 86—88°; Sdp. $_{738\text{ mm}}$ 181—183°; 2,0 g
 B. Sdp. $_{12\text{ mm}}$ 124—128°; Sdp. $_{740\text{ mm}}$ 205—210°; 1,7 g
 C. Sdp. $_{12\text{ mm}}$ 145—153°; Sdp. $_{740\text{ mm}}$ 247—255°; 0,8 g

A. 4,195; 4,880 mg Subst. gaben 8,470; 9,835 mg CO₂ und 4,290; 5,010 mg H₂O
 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ Ber. C 53,29 H 11,19%
 Gef. „ 55,06; 54,91 „ 11,44; 11,45%

Die Analyse ergibt, allerdings nicht genau¹⁾, die Zusammensetzung eines Butan-diols; dass es sich tatsächlich um ein solches handelt, beweist der mit Phenylisocyanat erhaltene Di-carbanilsäure-ester, Smp. 185° nach dem Umkrystallisieren aus Benzol.

3,890; 4,280 mg Subst. gaben 9,475; 10,425 mg CO₂ und 2,230; 2,500 mg H₂O
 6,420; 5,920 mg Subst. gaben 0,5106; 0,4729 cm³ N₂ (15°, 700 mm)
 $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ Ber. C 65,82 H 6,14 N 8,54%
 Gef. „ 66,43; 66,43 „ 6,41; 6,53 „ 8,63; 8,72%

Der Siedepunkt des Glykols, seine Löslichkeit in Wasser und Äther und der Smp. seines Di-carbanilsäure-esters deuten auf Butan-diol-(2,3) (XII), das nach *Ciamician* und *Silber*²⁾ unter gewöhnlichem Druck bei 180—184°, unter 11 mm Druck bei 83° siedet, und dessen inaktiver Di-carbanilsäure-ester nach denselben Autoren bei 175° schmilzt, während das racemische Isomere den Smp. 201 bis 202° aufweist; *Neuberg* und *Kobel*³⁾ fanden für die *l*-Form den Smp. 201°. Jeder Zweifel über die Natur unseres Glykols wurde behoben durch die Behandlung mit Bromwasser am Licht (der Quecksilber-Quarzlampe), wobei — ebenfalls nach *Ciamician* und *Silber* — Butan-dion-(2,3) = Diacetyl (XIII) entstand, dessen mit Hydroxylamin-chlorhydrat und Natriumcarbonat erhaltenes Dioxim nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 234,5° schmolz, übereinstimmend mit den Angaben von *R. Fittig*, *C. Daimler* und *H. Keller*⁴⁾; *H. Biltz*⁵⁾ fand für ein sublimiertes Präparat den Smp. 245—246°. Unser Dioxim gab mit Nickeltetramin-salzlösung augenblicklich den scharlachroten inneren Komplex.

¹⁾ Wegen Beimengung von etwas Octanol.

²⁾ B. **44**, 1284 (1911).

³⁾ Bioch. Z. **160**, 250 (1925).

⁴⁾ A. **249**, 204 (1888).

⁵⁾ B. **41**, 1882 (1908).

4,565; 4,795 mg Subst. gaben 6,915; 7,300 mg CO₂ und 2,780; 2,915 mg H₂O
4,370; 4,625 mg Subst. gaben 0,9555; 1,0192 cm³ N₂ (15°, 703 mm; 16°, 703 mm)

C₄H₈O₂N₂ Ber. C 41,35 H 6,94 N 24,14%
Gef. „ 41,31; 41,62 „ 6,81; 6,80 „ 23,97; 24,08%

XII CH₃—CH(OH)—CH(OH)—CH₃ XIII CH₃—CO—CO—CH₃

B. Die Elementaranalyse ergab 60,3% C und 11,2% H, was eher für ein Hexan-diol (Ber. 60,96% C, 11,95% H) als für ein Butan-diol (Ber. 53,29% C, 11,19% H) sprechen würde; allein mit Phenyl-isocyanat entstand ein Butan-diol-di-carbanilsäure-ester, vom Smp. 120,5°, aus Benzol.

4,505; 4,165 mg Subst. gaben 10,915; 10,115 mg CO₂ und 2,480; 2,275 mg H₂O
5,915; 5,515 mg Subst. gaben 0,4777; 0,4483 cm³ N₂ (14°, 699 mm; 15°, 700 mm)

C₁₈H₂₀O₄N₂ Ber. C 65,82 H 6,14 N 8,54%
Gef. „ 66,08; 66,23 „ 6,16; 6,11 „ 8,83; 8,87%

Der Siedepunkt des Diols und der Schmelzpunkt des Di-carbanilsäure-esters lassen die Wahl zwischen zwei Isomeren: Butan-diol-(1,2) (XIV) siedet nach *A. Kling*¹⁾ bei 192—194°, und von seinem Di-carbanil-säure-ester geben *Levene* und Mitarbeiter²⁾ als Schmelzpunkte an 121—123° für das *l*-Isomere und 125—127° resp. 124—125° für das *d*-Isomere; Butan-diol-(1,3) (XV) siedet nach *A. Wurtz*³⁾ bei 207—208° und sein Di-carbanilsäure-ester schmilzt nach *Walpole*⁴⁾ bei 122—123°, während *Levene* und Mitarbeiter²⁾ für die optischen Antipoden die Schmelzpunkte 127—128° (*l*) und 122—123° (*d*) angeben.

XIV CH₃—CH₂—CH(OH)—CH₂(OH) XV CH₃—CH(OH)—CH₂—CH₂(OH)

Zur Entscheidung stellten wir das auf Grund der physikalischen Daten eher in Frage kommende Butan-diol-(1,3)⁵⁾ dar und verglichen seinen Di-carbanilsäure-ester, Smp. 121°, mit unserem Präparat: der Mischschmelzpunkt lag bei 120—121°, zeigte also keine Erniedrigung, womit Formel XV (die auf den ersten Blick befremdlich erscheint) bewiesen ist.

C. Die Elementaranalyse dieser wegen ihrer kleinen Menge nicht völlig einheitlich zu erhaltenden Fraktion lieferte Zahlen, die zwischen den für ein Butan-diol und den für ein Butan-triol berechneten Werten lagen; ein mit Phenylisocyanat dargestellter Abkömmling vom Smp. 131° liess, obschon einheitlich aussehend, bei der Elementaranalyse auch keine klare Entscheidung fällen, indem die gefundenen Werte sowohl auf einen Butan-triol-di-carbanilsäure-ester als auf einen Butan-triol-tri-carbanilsäure-ester schliessen lassen.

¹⁾ C. r. **140**, 314, 1345 (1905).

²⁾ J. Biol. Chem. **74**, 343 (1927); **87**, 375 (1930).

³⁾ Bl. [2] **41**, 362 (1884).

⁴⁾ Proc. Roy. Soc. London [B] **83**, 272 (1911).

⁵⁾ In einem Punkt weichen unsere Beobachtungen von den Literaturangaben ab: *Kekulé*, A. **162**, 310 (1872), sagt, das Diol sei in Äther unlöslich, während unser Präparat sowohl als das durch elektrochemische Reduktion von Aldol dargestellte Butan-diol-(1,3) sich allerdings mit Äther nur schwer mischen, aber beim Umrühren glatt auflösen.

5,111; 5,089 mg Subst. gaben 11,985; 11,935 mg CO₂ und 2,680; 2,610 mg H₂O
 5,516; 4,443 mg Subst. gaben 0,405; 0,321 cm³ N₂ (26,5^o 755 mm; 25^o, 755 mm)

C ₁₈ H ₂₀ O ₅ N ₂	Ber. C 62,76	H 5,84	N 8,14%
	Gef. „ 63,95; 63,96	„ 5,86; 5,94	„ 8,38; 8,25%
C ₂₅ H ₂₅ O ₆ N ₃	Ber. „ 64,76	„ 5,44	„ 9,07%

Angesichts des hohen Siedepunktes der Fraktion C halten wir das Vorliegen eines Butan-triols für wahrscheinlich; es würde dem Glycerin entsprechen, das wir bei der Butyrat-Nitrat-Elektrolyse¹⁾ erhielten.

4. Überblick über die erhaltenen Verbindungen; Theoretisches.

Auch am Beispiel der Isovalerianate, wie bei den Butyraten und Propionaten, haben wir gefunden, dass die Elektrolyse bei Gegenwart von Nitraten zur Bildung synthetischer Alkyl-nitrate und Alken-dinitrate führt. Die Ausbeute an Nitraten tritt bei der Isovaleriansäure zurück im Vergleich zur Ausbeute an Stickstofffreien Körpern, wenn man das Ergebnis den Elektrolysen von Propionat-Nitrat-Gemischen und von Butyrat-Nitrat-Gemischen gegenüberstellt. Eine Zusammenstellung sämtlicher sicher nachgewiesener Produkte gibt Tabelle I, wobei wir die von *J. Petersen* nachgewiesenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe als Zwischenstufen einfügen, da nach allen Beobachtungen der Weg über diese Alkene führt, unabhängig von der gleichzeitig verlaufenden *Kolbe*'schen Synthese.

An Stelle der Alkohole entstehen in Wirklichkeit bei der Elektrolyse Nitrate oder Isovalerianate; die ersteren haben wir nicht als solche gefasst, denn die saubere Trennung der zahlreichen Stoffe durch fraktionierte Destillation erwies sich, wenn man nicht in viel grösserem Maßstab arbeiten wollte, als undurchführbar; wir haben darum die Nitrate durch reduzierende Verseifung in Alkohole und Glykole übergeführt.

Überraschend ist am vorliegenden Beispiel die Beweglichkeit und Wendigkeit der Butene²⁾; die Bildung des 2-Butens aus Isovalerianaten bei der Elektrolyse nach *J. Petersen* ohne Nitratzusatz unter Streckung der Kohlenstoffkette ist ein schlagendes Beispiel dafür. Ebenso unerwartet ist die Struktur unseres Octanols, des einzigen durch neue Kohlenstoffbindung entstandenen Stoffes.

Bei den Glykolen beschränkt sich die Reaktion auf die C₄-Reihe; ein C₈-Glykol, entsprechend dem Tetramethylen-glykol bei der Propionat-Nitrat-Elektrolyse oder dem Hexen-glykol bei der Butyrat-Nitrat-Elektrolyse, haben wir nicht gefunden.

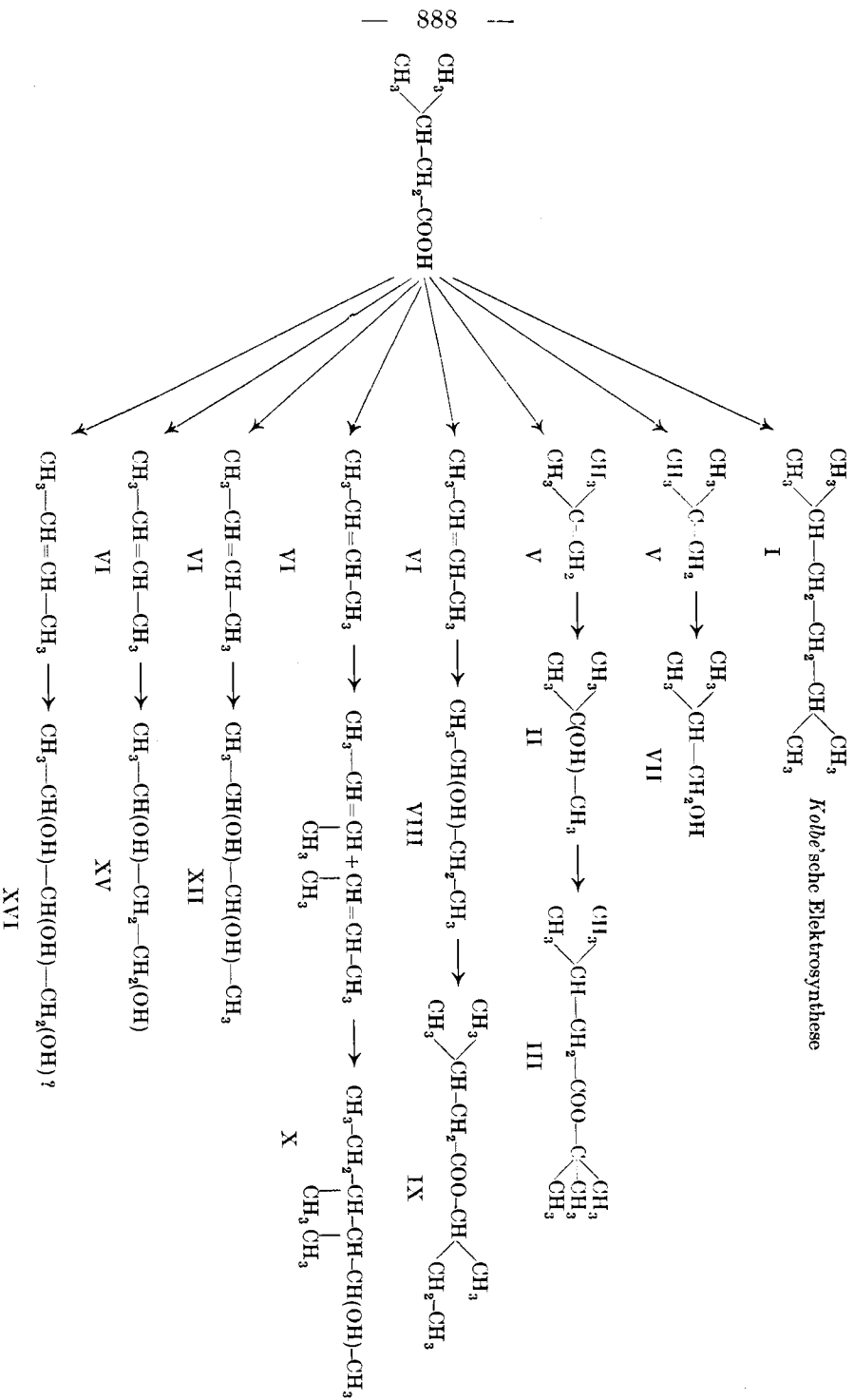
Sieht man sich nach einer Erklärung der Ergebnisse der Mischelektrolysen von fettsauren Salzen mit Nitraten um, so bietet

¹⁾ *Fr. Fichter* und *F. Metz*, *Helv.* **18**, 597 (1936).

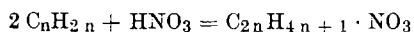
²⁾ Vgl. auch *W. Hückel* und *P. Ackermann*, *J. pr.* [2] **136**, 23 (1933).

Tabelle I.

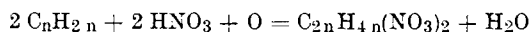
Kolbe'sche Elektrosynthese



sich als mögliche Annahme¹⁾ die Aktivierung der Alkene bei ihrer Entstehung an der Anode. Wenn diese Annahme zuträfe, so müsste man aber erwarten, dass die aktivierten Alkene auch mit andern Säuren, nicht nur mit Salpetersäure reagieren; wir haben viele Versuche mit Sulfaten, mit Chloriden usw. angestellt, über die gelegentlich berichtet werden soll, aber bis jetzt keine analogen Synthesen erzielen können. Ferner ist zu bedenken, dass rein formelmässig zwar die Bildung eines synthetischen Alkylnitrats aus Alken und Salpetersäure ohne weiteres sich vollziehen kann:



dass aber die Entstehung eines synthetischen Glykol-dinitrats aus Alken und Salpetersäure die Mithilfe eines Oxydationsmittels voraussetzt:



Ist dafür die Anode verantwortlich? Dann müssten auf demselben Weg auch synthetische Glykol-sulfate darstellbar sein, was uns bisher nicht gelingen wollte.

Zugunsten der Hypothese von der Aktivierung der Alkene können wir allerdings anführen, dass unsere bisherigen Versuche der chemischen Nachahmung mit Di-acyl-peroxyd und Salpetersäure²⁾ oder mit Propionaten und Persalpetersäure³⁾ keine synthetischen Glykol-dinitrate ergeben haben.

Ein schon bei anderer Gelegenheit geäusserter und durch zahlreiche Beispiele belegter Gedanke⁴⁾, dass an der Anode sich Reaktionen rasch vollziehen, die sonst nur im wasserfreien Medium, bei höherer Temperatur und langsam verlaufen, ist vielleicht auch für die Mischelektrolysen mit Nitraten anwendbar; die Synthese des Octanols (X) und ihr Parallelismus mit der Synthese des 3,4-Dimethyl-hexen-(2) (Xa)⁵⁾ stützt diese Anschauung, der allerdings eine innerliche Verwandtschaft mit der Hypothese von der Aktivierung nicht abzusprechen ist.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, März 1936.

¹⁾ Diskussionsbemerkung von Prof. Dr. *T. Reichstein* beim Vortrag von *F. Metz* in Lausanne, vor der Schweiz. chem. Gesellschaft am 29. II. 1936.

²⁾ *Fr. Fichter* und *Hans Buess*, *Helv.* **18**, 549 (1935).

³⁾ Unveröffentlichte Versuche von *P. Sutter*.

⁴⁾ *Helv.* **13**, 89 (1930).

⁵⁾ Durch langes Erhitzen von Buten-(2) mit 75-proz. Schwefelsäure auf 80°.

Poids atomiques 1936 ¹⁾

	Sym- boles	Nom- bres ato- miques	Poids ato- miques		Sym- boles	Nom- bres ato- miques	Poids ato- miques
Aluminium . . .	Al	13	26,97	Molybdène . . .	Mo	42	96,0
Antimoine . . .	Sb	51	121,76	Néodyme . . .	Nd	60	144,27
Argent	Ag	47	107,880	Néon	Ne	10	20,183
Argon	A	18	39,944	Nickel	Ni	28	58,69
Arsenic	As	33	74,91	Niobium (colombium)	Nb(Cb)	41	92,91
Azote	N	7	14,008	Or	Au	79	197,2
Baryum	Ba	56	137,36	Osmium	Os	76	191,5
Bismuth	Bi	83	209,00	Oxygène	O	8	16,0000
Bore	B	5	10,82	Palladium	Pd	46	106,7
Brome	Br	35	79,916	Phosphore	P	15	31,02
Cadmium	Cd	48	112,41	Platine	Pt	78	195,23
Calcium	Ca	20	40,08	Plomb	Pb	82	207,22
Carbone	C	6	12,00	Potassium	K	19	39,096
Celtium (hafnium)	Ct(Hf)	72	178,6	Praséodyme	Pr	59	140,92
Cérium	Ce	58	140,13	Protactinium	Pa	231	231
Césium	Cs	55	132,91	Radium	Ra	88	226,05
Chlore	Cl	17	35,457	Radon	Rn	86	222
Chrome	Cr	24	52,01	Rhénium	Re	75	186,31
Cobalt	Co	27	58,94	Rhodium	Rh	45	102,91
Cuivre	Cu	29	63,57	Rubidium	Rb	37	85,44
Dysprosium	Dy	66	162,46	Ruthénium	Ru	44	101,7
Erbium	Er	68	167,64	Samarium	Sm	62	150,43
Etain	Sn	50	118,70	Scandium	Sc	21	45,10
Europium	Eu	63	152,0	Sélénium	Se	34	78,96
Fer	Fe	26	55,84	Silicium	Si	14	28,06
Fluor	F	9	19,000	Sodium	Na	11	22,997
Gadolinium	Gd	64	157,3	Soufre	S	16	32,06
Gallium	Ga	31	69,72	Strontium	Sr	38	87,63
Germanium	Ge	32	72,60	Tantale	Ta	73	180,88
Gluéinium (béryllium)	Gl(Be)	4	9,02	Tellure	Te	52	127,61
Hélium	He	2	4,002	Terbium	Tb	65	159,2
Holmium	Ho	67	163,5	Thallium	Tl	81	204,39
Hydrogène	H	1	1,0078	Thorium	Th	90	232,12
Indium	In	49	114,76	Thulium	Tm	69	169,4
Iode	I	53	126,92	Titane	Ti	22	47,90
Iridium	Ir	77	193,1	Tungstène	W(Tu)	74	184,0
Krypton	Kr	36	83,7	Uranium	U	92	238,14
Lanthane	La	57	138,92	Vanadium	V	23	50,95
Lithium	Li	3	6,940	Xénon	Xe	54	131,3
Lutécium	Lu	71	175,0	Ytterbium	Yb	70	173,04
Magnésium	Mg	12	24,32	Yttrium	Y	39	88,92
Manganèse	Mn	25	54,93	Zinc	Zn	30	65,38
Mercure	Hg	80	200,61	Zirconium	Zr	40	91,22

¹⁾ Extrait du sixième rapport de la Commission des poids atomiques de l'Union internationale de Chimie.