

105. Elektrolysen von Mischungen von Isobutyrate mit Nitraten von Fr. Fichter und Paul Sutter¹⁾.

(28. IV. 38.)

1. Einleitung.

Nachdem im Verlauf der Untersuchung von Mischelektrolysen fettsaurer Salze mit Nitraten²⁾ erkannt worden war, dass für die Synthese der Alkyl-nitrate und Glykol-dinitrate die Bildung von Alkenen eine wesentliche Vorbedingung ist³⁾, unterwarfen wir nun die Salze solcher Säuren der Mischelektrolyse, von denen man weiss⁴⁾, dass ihre einfache Elektrolyse als Hauptprodukt Alkene liefert. Unter diesen steht die Isobuttersäure neben der Propionsäure an der Spitze. Das Propen, das aus ihr hervorgeht, ist identisch mit dem Propen aus Buttersäure, und es war darum von besonderem Interesse, zu prüfen, ob auch die entstehenden Stoffe mit denen, die aus der Butyrat-Nitrat-Elektrolyse⁵⁾ erhalten worden waren, identisch seien.

2. Isobutyrate-Nitrat-Elektrolyse; Versuchsanordnung.

Der Anolyt, von dem für jeden Versuch 600 cm³ (entsprechend 211,2 g Isobuttersäure) angewandt wurden, war 4-n. an Natrium-isobutyrate und 2-n. an Natriumnitrat; man setzte ausserdem auf das angegebene Volumen 60 g Natriumcarbonat zu. Die Platinanode, ein rechtwinkliges Blech, besass 31,5 cm² Gesamtoberfläche, die Stromstärke war 6 Amp., die anodische Stromdichte also 0,19 Amp./cm². Die Strommenge betrug 7560 Amp.-Min. auf 211,2 g Isobuttersäure, somit etwas weniger als 2 Faraday für 1 Mol Isobuttersäure (ber. 7718 Amp.-Min.). Der Anolyt wurde gerührt mit 800 Umdrehungen in der Minute; er wurde ausserdem durch eine wasserdurchströmte gläserne Kühlschlange gekühlt. Als Kathode und Aussenkühler diente eine der Tonzelle fast anliegende Bleirohrschlange. Die Temperatur des Anolyten war konstant 18°. Der Katholyt bestand aus 2-n. Natriumcarbonatlösung.

In einer ersten Versuchsserie verwandten wir wie früher zwei Tonzellen ineinander, mit Zwischenschaltung einer Mischung von 2-n. Natriumnitrat und 2-n. Natriumcarbonat. Wir haben diese Vorsichtsmassregel später unterlassen, ohne Verminderung der Ausbeute.

Aus 1 Kilo Isobuttersäure erhielten wir in der ersten Versuchsserie 320 g, in der zweiten (bei etwas anderer Aufarbeitung) 370 g⁶⁾ Neutralöl. Das Öl trennte sich teilweise

¹⁾ Auszug aus der Diss. *Paul Sutter*, Basel 1938; vgl. *Helv.* **20**, 156 (1937).

²⁾ *Helv.* **18**, 18, 549, 1005 (1935); **19**, 597, 880 (1936); **20**, 156, 1578 (1937).

³⁾ Vgl. auch *Valter Öhman*, *Z. El. Ch.* **42**, 862 (1936).

⁴⁾ Vgl. die Tabelle bei *A. Moser*, *Elektrol. Prozesse der org. Chemie*, Halle 1910, S. 30, oder bei *C. J. Brockman*, *Electroorganic Chemistry*, New-York 1926, p. 43.

⁵⁾ *Helv.* **19**, 597 (1936).

⁶⁾ Diese Gewichte lassen höhere Ausbeuten vermuten, als wir tatsächlich erhielten; in den aus Wasser abgeschiedenen Ölen ist reichlich Aceton und Isopropylalkohol enthalten und darum noch viel Wasser gelöst!

unmittelbar aus dem mit Natronlauge neutralisierten Anolyten ab; ein anderer Teil schied sich bei der Destillation der wässrigen Schicht im Destillat ab; ein dritter Teil kam aus der wässrigen Schicht des Destillats beim Sättigen mit Kaliumcarbonat heraus.

3. Nitrokörper.

Wenn man das Rohöl mit Natronlauge schüttelt, so färbt sich diese rot, und nach dem Ansäuern erhält man daraus wenige Tropfen eines Nitrokörpers, der mit salpetriger Säure blaugrün wird und somit sekundär, also vermutlich 2-Nitro-propan ist. Die Ausbeute war aber zu gering, um eine Identifizierung zu ermöglichen. Die Reduktion gab ein Amin¹⁾.

4. Fraktionierte Destillation des Öles aus der Isobutyrat-Nitrat-Elektrolyse.

Die Aufarbeitung des Öles durch Destillation empfiehlt sich besonders für die Gewinnung der niedrig siedenden Anteile.

a) Die durch Sättigung der bei der Destillation mit Wasserdampf übergegangenen wässrigen Lösung mit Kaliumcarbonat erhaltene leichte Flüssigkeitsschicht wurde mit festem Kaliumcarbonat getrocknet und an einer Kolonne destilliert. Zwei Fraktionen liessen sich unterscheiden:

I) Sdp._{740 mm} 50—70°; II) Sdp._{740 mm} 70—85°.

Fraktion I enthielt Aceton, das in Form seiner Bisulfit-Verbindung abgeschieden wurde.

0,6597 g Subst. gaben 0,9852 g BaSO₄
C₃H₆O·NaHSO₃ Ber. S 19,78 Gef. S 20,51%

Aus der Bisulfitverbindung wurde das Aceton-semicarbazon gewonnen, Smp. 191° (korr.)²⁾, nach dem Umkrystallisieren und Sublimieren im Vakuum.

4,405; 4,335 mg Subst. gaben 6,825; 6,695 mg CO₂ und 2,992; 2,995 mg H₂O
3,505; 3,440 mg Subst. gaben 1,1589; 1,1393 cm³ N₂ (13°, 701 mm; 13°, 701 mm)

C₄H₅ON₅ Ber. C 41,71 H 7,88 N 36,51%
Gef. „ 42,25; 42,12 „ 7,60; 7,73 „ 36,48; 36,40%

Fraktion II enthielt als Hauptbestandteil Isopropyl-alkohol, Sdp._{760 mm} 80,7°—81,4°³⁾.

Aus ihm wurde durch Erwärmen mit p-Nitrobenzoylchlorid das Isopropyl-p-nitrobenzoat dargestellt, schwach gelbe Nadeln aus Äther, Smp. 110°; *E. Bucher* und *J. Meisenheimer*⁴⁾ geben 111° an.

4,285; 4,395 mg Subst. gaben 9,080; 9,330 mg CO₂ und 1,880; 1,995 mg H₂O
4,465; 4,810 mg Subst. gaben 0,2750; 0,2920 cm³ N₂ (14°, 714 mm; 14°, 713 mm)

C₁₀H₁₁O₄N Ber. C 57,40 H 5,30 N 6,70%
Gef. „ 57,79; 57,90 „ 4,91; 5,08 „ 6,88; 6,77%

¹⁾ Wir stellten zum Vergleich Isopropyl-amin nach *A. W. v. Hofmann*, B. 15, 982, 768 (1882), aus Isobutyr-amid mit Brom und Kaliumhydroxyd dar, das ein Pikrat vom Smp. 145° lieferte. Doch gelang es nicht, das Pikrat aus dem Reduktionsprodukt des elektrolytischen Nitrokörpers zur Krystallisation zu bringen.

²⁾ *J. Thiele*, *O. Stange*, B. 27, 32 (1894), Smp. 186—187° (*Zers.*); *G. Ciamician*, *P. Silber*, B. 48, 186 (1915) Smp. 190—191°.

³⁾ *W. R. G. Atkins*, *T. A. Wallace*, Soc. 103, 1471 (1913).

⁴⁾ B. 38, 627 (1905).

Der Schmelzpunkt des Carbanilsäure-esters lag bei 88°; *Gumpert*¹⁾ fand 90°; *Ch. Weizmann* und *St. F. Garrard*²⁾ 75—76°.

Die Bildung von Isopropyl-alkohol aus Isobutyrat entspricht einer normalen *Hofer-Moest*'schen Elektrolyse; das Aceton seinerseits ist durch anodische Oxydation von Isopropyl-alkohol entstanden³⁾.

b) Das unmittelbar abgeschiedene und das durch Destillation mit Wasserdampf erhaltene Öl gaben nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat beim Destillieren an einer Kolonne unter allmählich vermindertem Druck folgende Fraktionen:

1) Sdp. _{740 mm} 40—60°, 3 g; 2) Sdp. _{120 mm} 56—64°, 36 g; 3) Sdp. _{120 mm} 64°; Sdp. _{740 mm} 115°, 30 g; 4) Sdp. _{15 mm} 50—86°, 10 g; 5) Sdp. _{11 mm} 84—95°, 45 g; 6) Sdp. _{15 mm} 115—120°, 55 g; 7) Rückstand.

Fraktion 1) schied aus saurer Kaliumjodidlösung sofort Jod ab und enthielt demnach ein Nitrit. Isopropyl-nitrit siedet nach *Silva*⁴⁾ bei 45° (762 mm), nach *J. Bewad*⁵⁾ bei 39—39,5° (752 mm).

Bei einer erneuten Bearbeitung gelang es einige Tropfen vom Sdp. 40—42 zu fassen, die aber bei der nitrometrischen Analyse nur 14,48 statt 15,73% Stickstoff ergaben.

Die Bildung eines Nitrits bei der Nitrat-Mischelektrolyse ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die an der Anode freiwerdende Salpetersäure infolge der Reduktionswirkung des ebenfalls dort auftretenden leicht oxydierbaren Isopropylalkohols zu salpetriger Säure reduziert wird, die sich bekanntlich rasch verestert.

In dieser Fraktion 1) hätte auch das durch *Kolbe*'sche Synthese zu erwartende Di-isopropyl stecken müssen, dessen Sdp. _{760 mm} 58,08° *S. Young* und *E. C. Fortey*⁶⁾ an einem durch Elektrolyse von Kalium-isobutyrat gewonnenen Präparat festgestellt haben; allein nach der Behandlung der Fraktion 1) mit Natrium blieb kein destillierbarer Kohlenwasserstoff zurück. Die Ausbeute an Di-isopropyl bei der Elektrolyse von Isobutyrat ist an sich gering; bei der Mischelektrolyse scheint es überhaupt nicht aufzutreten.

Fraktion 2) enthält noch etwas Isopropyl-nitrit. Sie wurde mit Natronlauge durch dreitägiges Erhitzen auf dem Wasserbad verseift und lieferte dann Isopropyl-alkohol (nachgewiesen wie oben durch das bei 110° schmelzende p-Nitro-benzoat) und Isobuttersäure, Sdp. _{740 mm} 152°⁷⁾. Sie hatte also Isopropyl-isobutyrat enthalten, Sdp. _{760 mm} 120,75°⁸⁾. Doch fand sich daneben viel Isopropyl-nitrat, Sdp. 101—102°, D^{10°} 1,036⁹⁾.

Verseift man nämlich vorsichtig mit einer methylalkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd, so wird hauptsächlich das Isopropyl-isobutyrat angegriffen; man giesst in

¹⁾ J. pr. [2] **32**, 279 (1885). ²⁾ Soc. **117**, 328 (1920).

³⁾ Vgl. *K. Elbs*, *O. Brunner*, Z. El. Ch. **6**, 609 (1900).

⁴⁾ Bl. [2] **12**, 227 (1869). ⁵⁾ B. **25**, Ref. 576 (1892).

⁶⁾ Soc. **77**, 1126 (1900).

⁷⁾ *J. W. Brühl*, A. **200**, 180 (1880), Sdp. _{750,3 mm} 153,5—153,8°; *J. Timmermans*, Bl. Soc. chim. Belg. **24**, 244 (1910), Sdp. _{760 mm} 154,35°.

⁸⁾ *S. Young*, *E. C. Fortey*, Soc. **81**, 784 (1902).

⁹⁾ *Silva*, A. **154**, 256 (1870).

viel Wasser und destilliert mit Wasserdampf, wodurch ein farbloses Öl vom Sdp. 740 mm 101—102°, D^{18} 1,037 erhalten wird.

3,548; 2,089 mg Subst. gaben 0,3774; 0,2403 cm³ N₂ (20,5°, 743 mm; 21,5°, 742 mm)
 $C_3H_7O_3N$ Ber. N 13,33 Gef. N 12,12; 13,04%

Fraktion 2) besteht somit, neben ganz wenig Isopropyl-nitrit, aus etwa gleich viel Isopropyl-isobutyrat und Isopropyl-nitrat.

Fraktion 3). Entsprechend dem höheren Siedepunkt der Fraktion hat sich hier das Isopropyl-isobutyrat angereichert, während das Isopropyl-nitrat stark zurücktritt (nur etwa 1% Stickstoffgehalt).

Nach Reduktion mit Zink und Salzsäure wurde durch Destillation mit Wasserdampf fast reines Isopropyl-isobutyrat gewonnen, das nach dem Trocknen mit Calciumchlorid den Sdp. 750 mm 120—121° (s. o.) und D^{20} 0,8460¹⁾ aufwies.

3,875; 5,080 mg Subst. gaben 9,310; 12,175 mg CO₂ und 3,925; 5,160 mg H₂O
 $C_7H_{14}O_2$ Ber. C 64,56 H 10,84%
 Gef. „ 65,53; 65,36 „ 11,33; 11,36%

Der Analyse nach ist dem Isopropyl-isobutyrat etwas Hexyl-isobutyrat aus einer folgenden Fraktion beigemischt.

Fraktion 4) war klein; sie war schwerer als Wasser, lieferte aber nach Verseifung mit methylalkoholischer Kaliumhydroxydlösung ein auf Wasser schwimmendes Öl vom Sdp. 740 mm 150—160°, offenbar ein Gemisch von Hexanolen, dessen Aufarbeitung wir im folgenden Abschnitt auf Grund einer anderen Trennungsmethode beschreiben werden.

Fraktion 5) enthielt nach nitrometrischer Analyse fast 10% Stickstoff und war schwerer als Wasser; sie bestand aus Propan-diol-(1,2)-dinitrat.

Die Reduktion von 15 g des Öls mit 30 g Eisen und 15 g Eisessig ergab nach Alkalischemachen mit Bariumhydroxyd und nach Entfernung von dessen Überschuss mit Kohlendioxyd eine dickflüssige, süßschmeckende Flüssigkeit, Sdp. 11 mm 85°, Propan-diol-(1,2).

3,760; 4,600 mg Subst. gaben 6,530; 7,970 mg CO₂ und 3,730; 4,510 mg H₂O
 $C_3H_8O_2$ Ber. C 47,33 H 10,60%
 Gef. „ 47,36; 47,25 „ 11,10; 10,97%

Es ist somit dasselbe Propan-diol (in Form des Nitrats und des Isobutytrats) entstanden wie bei der Mischelektrolyse von Nitrat mit n-Butyrat, vgl. *Fr. Fichter* und *F. Metz*²⁾.

Der Di-carbanilsäure-ester krystallisierte aus Methylalkohol + Wasser und schmolz bei 150°³⁾.

4,605; 4,485 mg Subst. gaben 11,015; 10,710 mg CO₂ und 2,315; 2,300 mg H₂O
 4,840; 5,395 mg Subst. gaben 0,4018; 0,4385 cm³ N₂ (19°, 712 mm; 15°, 718 mm)
 $C_{17}H_{18}O_4N_2$ Ber. C 64,94 H 5,77 N 8,92%
 Gef. „ 65,24; 65,13 „ 5,62; 5,74 „ 9,09; 9,10%

Über die höher siedenden Fraktionen (6) und (7) wird im Abschnitt 5 B berichtet.

¹⁾ *S. Young, E. C. Fortey, Soc. 81, 784 (1902), D⁴ 0,86872.*

²⁾ *Helv. 19, 602 (1936).*

³⁾ *G. S. Walpole, C. 1911, I. 1309, Smp. 152,5°.*

5. Aufarbeitung der Stoffe aus der Nitrat-Isobutyrat-Elektrolyse durch reduzierende Verseifung.

Da es sich herausstellte, dass eine Trennung namentlich der höher siedenden Ester der Salpetersäure auf dem Wege der fraktionierten Destillation nur unvollkommen gelingt, so wurde das Rohöl aus der zweiten Elektrolysenreihe in anderer Art aufgearbeitet.

Zur Abscheidung des Rohöls wurde der Elektrolyt mit Wasserdampf destilliert; im Kolben blieben 60 g eines noch wasserreichen, mit Wasserdampf schwer flüchtigen Öles zurück, Abschnitt 5 B. Aus dem Destillat schieden sich 265 g Öl ohne weiteres und ein Rest von 45 g nach dem Sättigen mit Kaliumcarbonat ab: Abschnitt 5 A.

Auch diese Öle sind wasserhaltig; das Gewicht der reinen aus ihnen isolierbaren Stoffe ist klein im Vergleich zum Rohgewicht¹⁾.

A. Flüchtige Öle.

Das flüchtige Öl wurde acht Stunden lang unter Rühren mit methylalkoholisch-wässriger Kalilauge bei höchstens 40° verseift, hierauf mit absolutem Äther extrahiert und nach Verjagen des Äthers an einer *Widmer*-Kolonne bis etwa 95° abdestilliert²⁾. Was nicht überging, wurde mit Eisen und Essigsäure reduziert, unter Einleitung der Reaktion durch Zusatz von etwas Eisen(II)hydroxyd. Nach Beendigung der Reduktion (Prüfung mit Diphenylamin-Schwefelsäure) versetzten wir die Lösung mit Bariumhydroxyd bis zur alkalischen Reaktion und destillierten mit Wasserdampf. Das Destillat enthielt Hexanole, die mit absolutem Äther ausgezogen wurden. Bei der Destillation des von Äther befreiten Extrakts liessen sich folgende Fraktionen unterscheiden:

1) Vorlauf Sdp. 34—120°; 2) Sdp. 130—146°, 6 g; 3) Sdp. 146—165, 1,5 g; 4) Rückstand (gering).

Die Fraktionen 2) und 3) wurden durch Behandlung mit Phtalsäure-anhydrid, zuerst in Benzollösung, und hierauf ohne Verdünnungsmittel, in primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole geschieden.

Der primäre Alkohol siedete von 138—147° und war der Analyse nach ein Hexanol:

4,225; 3,980 mg Subst. gaben 10,810; 10,160 mg CO₂ und 5,110; 4,860 mg H₂O

C₆H₁₄O Ber. C 70,51 H 13,82%

Gef. „ 69,78; 69,62 „ 13,53; 13,66%

Dieses Hexanol ist identisch mit dem von *Fr. Fichter* und *F. Metz* aus der n-Butyrat-Nitrat-Mischelektrolyse erhaltenen 2,3-Dimethyl-butanol-(1) I:



Nach scharfem Trocknen verengerte sich das Siedintervall auf 140—145°. Allerdings steckten in dem Präparat noch störende (vermutlich isomere) Verunreinigungen, denn es gelang uns nicht, den (bei 30° schmelzenden) Carbanilsäure-ester kristallisiert

¹⁾ Die Ausbeute an Nitraten und Isobutyraten der kohlenstoffreicheren Alkohole und Glykole ist gering im Vergleich mit den aus der n-Butyrat-Nitrat-Mischelektrolyse erzielten Ausbeuten an Hexanolen und Hexandiolen.

²⁾ So wurden Isopropylalkohol und Aceton entfernt.

zu erhalten; auch zeigte das Amid aus der durch Oxydation gewonnenen Säure einen unscharfen Schmelzpunkt (105—115°) und gab mit dem zum Vergleich dargestellten bei 130,9° schmelzenden Amid der Methyl-isopropyl-essigsäure II eine Schmelzpunkts-erniedrigung; es gab aber ebenso Erniedrigungen mit sämtlichen andern zum Vergleich dargestellten Amiden der 8 isomeren Hexansäuren.

Endlich glückte es, die Konstitution des Hexanols sicher festzulegen mit Hilfe des 3,5-Dinitro-benzoats¹⁾, das nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Petrol-äther schwach gelbe Blätter vom Smp. 49° bildete:

2,034; 2,218 mg Subst. gaben 0,181; 0,195 cm³ N₂ (20°, 734 mm; 20°, 734 mm)

C₁₃H₁₆O₆N₂ Ber. N 9,46 Gef. N 10,01; 9,89%

Dieses 3,5-Dinitro-benzoat gab mit α-Naphtylamin ein Additionsprodukt²⁾, das aus Petroläther in rotgelben Nadeln vom Smp. 98° herauskam.

Zum Vergleich wurde nun 2,3-Dimethyl-butanol-(1) auf folgendem Wege synthetisch dargestellt: Isopropyl-malonester wurde mit Methyl-jodid in Methyl-isopropyl-malon-ester verwandelt, der nach der Verseifung zur Methyl-isopropyl-malonsäure durch Erhitzen decarboxyliert wurde zur Methyl-isopropyl-essigsäure II. Diese wurde in Form ihres Äthylesters mit Natrium in Alkohol reduziert zum 2,3-Dimethyl-butanol-(1) I, Sdp. 145°³⁾. Das daraus dargestellte 3,5-Dinitro-benzoat, schwachgelbe Blätter aus Petroläther, Smp. 51,5°, gab beim Mischen mit dem 3,5-Dinitro-benzoat aus dem aus der Elektrolyse stammenden Alkohol keine Depression:

4,285; 5,100 mg Subst. gaben 0,3822; 0,4459 cm³ N₂ (24°, 714 mm; 23°, 716 mm)

C₁₃H₁₆O₆N₂ Ber. N 9,46 Gef. N 9,63; 9,50%

Das α-Naphtylaminderivat bildete rotgelbe Nadeln vom Smp. 99° aus Petrol-äther und gab mit dem entsprechenden Präparat aus dem aus der Elektrolyse stammenden Alkohol keine Schmelzpunktserniedrigung:

5,210; 5,390 mg Subst. gaben 0,4606; 0,4704 cm³ N₂ (24°, 716 mm; 24°, 716 mm)

C₂₃H₂₅O₆N₃ Ber. N 9,57 Gef. N 9,57; 9,45%

Der sekundäre Alkohol siedete von 135—137° (3,5-Dinitro-benzoat Smp. 65°, aus Petroläther) und gab, nach der Oxydation mit Chromtrioxyd und Eisessig zum entsprechenden Keton, ein Hexanon-Semicarbazon vom Smp. 130°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und dann aus Äther + Petroläther.

5,087 mg Subst. gaben 9,920 mg CO₂ und 4,410 mg H₂O (0,028 mg Rückstand)

3,300; 2,885 mg Subst. gaben 0,8134; 0,7129 cm³ N₂ (27°, 722 mm; 25°, 722 mm)

C₇H₁₅ON₃ Ber. C 53,46 H 9,62 N 26,75%

Gef. „ 53,18 „ 9,74 „ 26,65; 25,52%

Diesen Beobachtungen nach ist der sekundäre Alkohol 2-Methyl-pentanol-(4) III und das daraus erhaltene Keton 2-Methyl-pentanon-(4) IV



Für 2-Methyl-pentanol-(4) gibt *W. Kerp*⁴⁾ den Sdp. 135—137° an; für das Semicarbazon des 2-Methyl-pentanon-(4) fanden *G. G. Henderson, J. A. R. Henderson* und *I. M. Heilbron*⁵⁾ den Smp. 129—130°.

¹⁾ Vgl. *T. Reichstein*, *Helv.* **9**, 799 (1926).

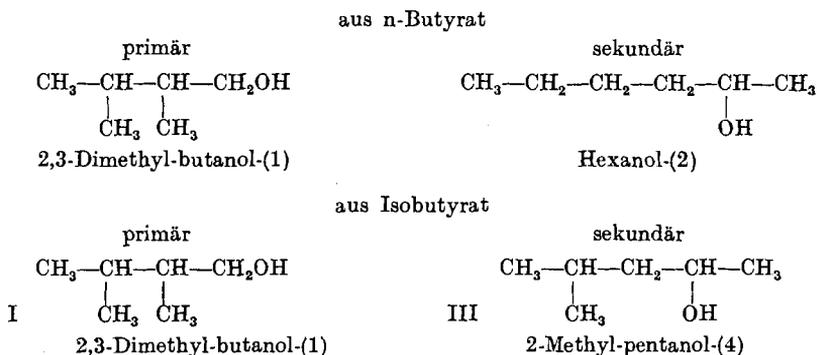
²⁾ *T. Reichstein*, ebendasselbst.

³⁾ *A. Gorski*, *Ж* **45**, 168 (1913); *C.* **1913**, I. 2022.

⁴⁾ *A.* **290**, 148 (1896). ⁵⁾ *B.* **47**, 887 (1914).

Der tertiäre Alkohol war nur in geringer Menge vorhanden und wurde nicht rein erhalten.

Die aus Butyrat-Nitrat-Elektrolysen und aus Isobutytrat-Nitrat-Elektrolysen erhaltenen sekundären Hexanole sind nicht identisch, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



Auf diese Verschiedenheit kommen wir im Abschnitt 6 zurück.

B. Nichtflüchtige Öle.

Das dickflüssig braune Öl (Fraktionen 6 und 7) der ersten Bearbeitung S. 894, sowie die mit Wasserdampf nichtflüchtigen Öle der Bearbeitung nach 5), das offenbar aus Dinitraten von Glykolen bestand, zersetzte sich beim Versuch der Destillation selbst im Hochvakuum bei ca. 100°. Es wurde darum mit Eisen und Essigsäure reduziert, dann mit Bariumhydroxyd alkalisch gemacht, von Ammoniak befreit, vom Eisen(III)-hydroxyd abfiltriert und in einem Extraktionsapparat mit Äther erschöpfend ausgezogen und im Vakuum destilliert:

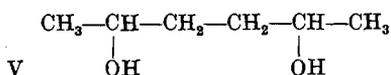
1) Sdp. 12,5 mm, 121—123°, ca. 7 g; 2) Sdp. 12,5 mm 123—130°, ca. 1 g.

Die beiden Fraktionen unterschieden sich nur wenig in der Zusammensetzung:

- | | |
|---|----------------------------|
| 1) 4,485; 4,085 mg Subst. gaben 10,080; 9,210 mg CO ₂ und 4,520; 4,090 mg H ₂ O | |
| C ₈ H ₁₄ O ₂ | Ber. C 60,96 H 11,95% |
| Gef. „ 61,30; 61,49 | „ 11,28; 11,20% |
| 2) 4,095; 3,890 mg Subst. gaben 9,305; 8,870 mg CO ₂ und 4,245; 4,070 mg H ₂ O | |
| C ₈ H ₁₄ O ₂ | Ber. C 60,96 H 11,95% |
| Gef. „ 61,97; 62,19 | „ 11,60; 11,71% |

In beiden Fällen war der Kohlenstoffgehalt zu hoch, was auf Beimengung eines Stoffes von höherer Kohlenstoffatomzahl deutet (ein Nonan-diol würde beispielsweise 67,43% C und 12,59% H verlangen).

Der Hauptmenge nach aber bestanden beide Fraktionen aus Hexan-diolen, von denen Hexan-diol-(2,5) V sicher nachzuweisen war:



Denn Fraktion 1) bildete einen Di-carbanilsäure-ester, weisse Nadeln vom Smp. 167°, aus Methylalkohol bzw. aus Methylalkohol + Petroläther kristallisiert.

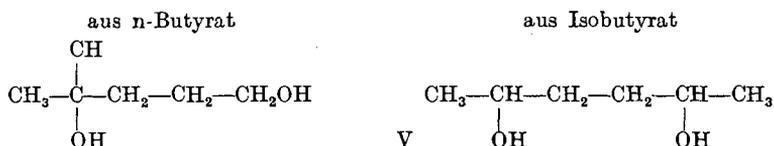
Fr. Fichter und F. Metz¹⁾ haben diesen Di-carbanilsäure-ester aus synthetischem Hexandiol-(2,5) dargestellt und als Smp. 168° gefunden.

4,950 mg Subst. gaben 12,100 mg CO₂, 2,930 mg H₂O und 0,047 mg Rückstand
2,680; 2,792 mg Subst. gaben 0,197; 0,206 cm³ N₂ (23,5°, 749 mm; 24°, 749 mm)

C₂₀H₂₄O₄N₂ Ber. C 67,38 H 6,79 N 7,86%
Gef. „ 67,31 „ 6,73 „ 8,34; 8,36%

Fraktion 2) reagierte nur langsam mit Phenyl-isocyanat; wir stellten darum aus ihr ein Bis-3,5-dinitro-benzoat dar, das, aus Chloroform + Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert, bei 164° schmolz und identisch war mit einem aus synthetischem Hexandiol-(2,5) hergestellten Bis-3,5-dinitro-benzoat. Somit enthält auch Fraktion 2) Hexandiol-(2,5) vermischt (mit Isomeren ? und) mit einem kohlenstoffreicheren Glykol.

Vergleicht man die Hexandiole aus n-Butyrat (2-Methyl-pentandiol-(2,5) XII) und aus Isobutytrat (Hexandiol-(2,5))



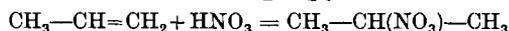
so stellt man wie bei den sekundären Hexanolen, Verschiedenheit fest.

6. Theoretisches.

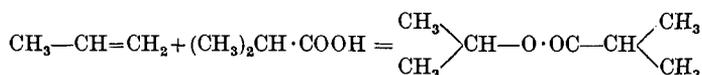
Um zu einem Verständnis des Verlaufs der Mischelektrolysen von Isobutytraten mit Nitraten zu gelangen, sind einige Hypothesen notwendig, die teilweise schon in früheren Publikationen aufgestellt worden sind²⁾.

I. Die Nitrokohlenwasserstoffe, z. B. 2-Nitro-propan, entstehen infolge einer „Aktivierung“ der Salpetersäure an der Anode, wodurch diese befähigt wird, Fettsäuren direkt zu nitrieren, worauf dann die α-Nitrosäuren in der wässrigen Lösung unter Kohlendioxyd-bspaltung zerfallen.

II. Die Nitrate der Alkohole, deren Kohlenstoffatomzahl der des Alkylradikals der Fettsäure entspricht, entstehen durch Addition der Alkene an Salpetersäure. Im vorliegenden Beispiel, bei der Isobuttersäure (wie übrigens auch bei der Buttersäure) addiert sich das Propen im wesentlichen zu Isopropyl-nitrat



Diese Reaktion ist durchaus parallel der längst bekannten, und bei der Mischelektrolyse stets auch nebenher verlaufenden Bildung der Ester der Fettsäuren, durch Addition von Propen an Isobuttersäure

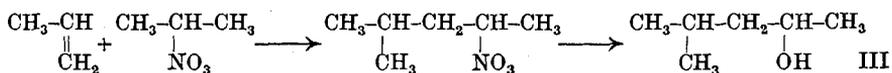
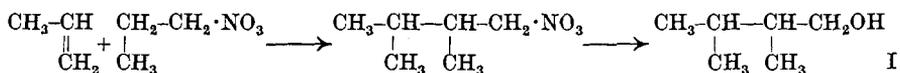


¹⁾ Helv. 19, 604 (1936).

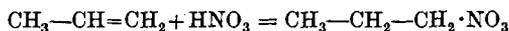
²⁾ Vgl. Fr. Fichter und O. Leupin, Helv. 21, 616 (1938).

III. Die Nitrate der Alkohole, deren Kohlenstoffatomzahl gegenüber dem Alkylnitradikal der Fettsäure verdoppelt ist, entstehen durch Addition der Alkene an Alkylnitrate, nach Vorstellungen die zuerst von *M. Berthelot* für die Polymerisation der Alkene entwickelt und von *V. N. Ipatiew* ausgebaut worden sind.

Betrachten wir von diesem Gesichtspunkt aus die Formeln der bei der Isobuttersäure nachgewiesenen Hexanole bzw. der ihnen zu Grunde liegenden Hexyl-nitrate, so ergeben sich folgende Formulierungen:



Die erste derselben beweist, dass unter den Produkten der Mischelektrolyse nicht nur Isopropyl-nitrat, sondern auch das nicht als solches nachgewiesene n-Propyl-nitrat vorkommt, dessen Bildung nach

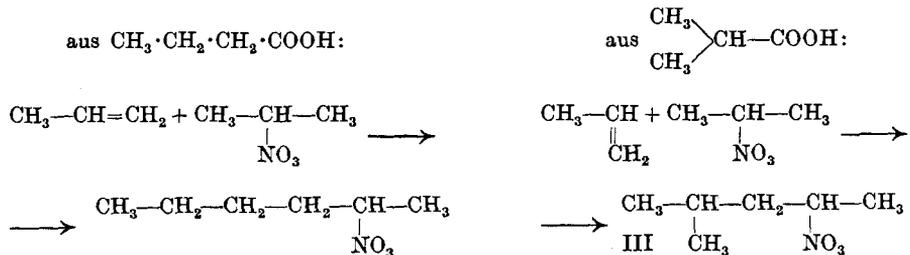


erfolgt.

Es ist längst bekannt, dass Propen Stoffe vom Typus HX, je nach der Natur der addierten Verbindung, in beiden Richtungen, mit X am α - oder am β -Kohlenstoffatom, anzulagern vermag.

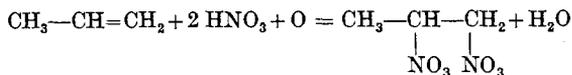
Auffallend und charakteristisch bei der Addition von Propen an Propyl-nitrat oder Isopropyl-nitrat ist die Bevorzugung des β -Kohlenstoffatoms des Nitrats als Anlagerungsort.

IV. Der Vergleich der Hexyl-nitrate bzw. der Hexanole aus der n-Butyrat-Nitrat-Mischelektrolyse und aus der Isobutytrat-Nitrat-Mischelektrolyse ergibt Gleichheit des primären Hexanols, aber Verschiedenheit der sekundären Hexanole:



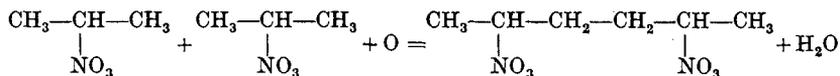
Die Anlagerung des Propens in verschiedenem Sinne trotz Gleichheit der Bausteine erscheint wie eine Art Mesomerie, wobei vielleicht vom Experimentator unabhängige Bedingungen an der Oberfläche der Anode (Temperatur, Konzentration der einzelnen Reagentien, Wasserstoffionenkonzentration) eine entscheidende Rolle spielen.

V. Die Bildung der Glykol-dinitrate aus Alkenen und elektrolysierten Salpetersäure, die analog den Versuchen von *Valter Öhman*¹⁾ verläuft, setzt eine gleichzeitige Oxydation voraus

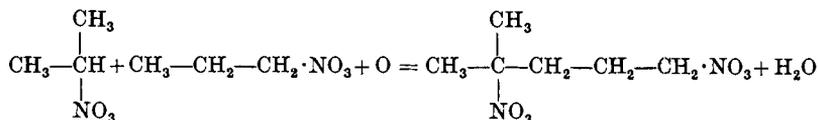


Öhman nimmt an, dass die entladenen NO_3^- -Anionen die Reaktion bewirken; wir möchten glauben, dass der anodische Sauerstoff mitwirkt, dass also tatsächlich Oxydationen im Spiele sind.

VI. Wenn man die Bildung der höheren Alken-dinitrate erklären will, die sich von einem Alken ableiten, das durch Verdoppelung oder Vervielfachung des ursprünglichen Alkens entsteht, so wird man zur Vermutung gedrängt, die Synthese dieser Stoffe komme durch oxydativen Zusammenschluss von Alkylnitraten zustande, wobei wieder die β -Kohlenstoffatome als Angriffsorte bevorzugt werden. Demgemäss bildet sich das Dinitrat des Hexan-diol-(2,5) aus der Isobutyrat-Nitrat-Elektrolyse auf folgendem Wege:



Für das Dinitrat des 2-Methyl-pentan-diols-(2,5) aus n-Butyrat lautet die Formulierung:



Die Verschiedenheit der isomeren Hexen-glykol-dinitrate aus n-Butyrat und aus Isobutyrat beruht demnach im wesentlichen darauf, dass beim n-Butyrat das (allerdings auch dort nicht als solches gefasste) n-Propyl-nitrat etwas reichlicher vorhanden ist, wobei dann freilich das Zusammenknüpfen nicht an β -, sondern an α - und γ -Kohlenstoffatomen erfolgt.

Wir möchten indessen über die Synthese der Dinitrate der kohlenstoffreicheren Glykole die Akten noch nicht schliessen, sondern die Aufklärung weiteren im Gang befindlichen Versuchen überlassen.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, März 1938.

¹⁾ Z. El. Ch. **42**, 862 (1936).