

142. Kennzeichnung der isomeren Hexanole durch ihre 3,5-Dinitrobenzoate und deren Verbindungen mit α -Naphtylamin

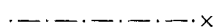

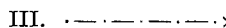
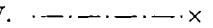
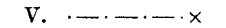
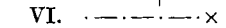
von Paul Sutter.¹⁾

(30. VIII. 38).

Bei den Elektrolysen von Mischungen von Isobutyrate mit Nitraten²⁾ traten mehrere isomere Hexanol-nitrate auf, und es ergab sich die Notwendigkeit der Entscheidung zwischen verschiedenen möglichen Formeln der entsprechenden Hexanole. Nun existieren 17 strukturisomere Hexanole, wovon 8 primäre, 6 sekundäre und 3 tertiäre Alkohole sind. Zur sicheren Identifizierung der aus den Elektrolysen erhaltenen Produkte habe ich es unternommen, von sämtlichen isomeren Hexanolen die 3,5-Dinitrobenzoate und die Additionsprodukte von α -Naphtylamin an die 3,5-Dinitrobenzoate darzustellen; denn diese von *T. Reichstein*³⁾ erstmals in die qualitative organische Analyse eingeführten Derivate eignen sich vorzüglich zur Charakterisierung der vorliegenden Alkohole.

Die Darstellung der 3,5-Dinitrobenzoate erfolgte stets in derselben Weise, durch Zusammenbringen des Hexanols in benzolischer Lösung mit einer benzolischen Lösung von 3,5-Dinitrobenzoyl-chlorid und mit wasserfreiem Pyridin. Nach 2- bis 3-stündigem Stehen wird das Produkt in Wasser gegossen, mit absolutem Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung von Pyridin und mit verdünnter Natronlauge zur Entfernung von 3,5-Dinitrobenzoesäure durchgeschüttelt, dann verdunstet und der Rückstand umkristallisiert. Die Additionsverbindungen mit α -Naphtylamin gewinnt man durch Mischen einer ätherischen Lösung des 3,5-Dinitrobenzoats mit einer Lösung von α -Naphtylamin in 80-proz. Alkohol.

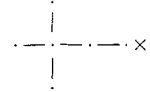
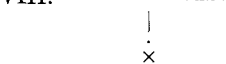
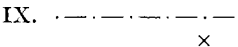
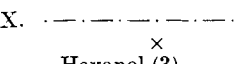
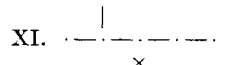

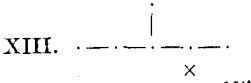
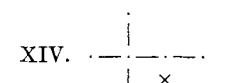
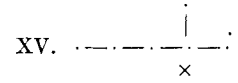
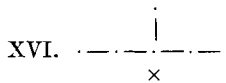
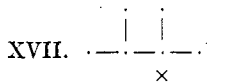
Schematische Übersicht der 17 isomeren Hexanole und ihrer Derivate (die obere Zahl gibt den Schmelzpunkt des Dinitrobenzoats, die untere den der α -Naphtylaminverbindung).

I. 	II. 	III. 
Hexanol-(1)	2-Methyl-pentanol-(1)	3-Methyl-pentanol-(1)
60—61°	50,5°	33°
103—104°	60°	81,5°
IV. 	V. 	VI. 
2-Methyl-pentanol-(5)	2,3-Dimethyl-butanol-(1)	2,2-Dimethyl-butanol-(1)
72°	51,5°	51°
99°	99°	107,5°

¹⁾ Aus dem Anhang zur Diss. *Paul Sutter*, Basel 1938.

²⁾ *Fr. Fichter* und *Paul Sutter*, *Helv.* **21**, 891 (1938).

³⁾ *Helv.* **9**, 799 (1925).

VII. 	VIII. 	IX. 
2,2-Dimethyl-butanol-(4) 83,5° 132,5°	3-Methylol-pentan 51,5° 82,5°	Hexanol-(2) 38° 91°
X. 	XI. 	XII. 
Hexanol-(3) 77° 71,5°	2-Methyl-pentanol-(3) 85° 72,5°	2-Methyl-pentanol-(4) 65° 92,5°
XIII. 	XIV. 	XV. 
3-Methyl-pentanol-(2) 43,5° 79°	2,2-Dimethyl-butanol-(3) 107° 114°	2-Methyl-pentanol-(2) 72° 113°
XVI. 	XVII. 	
3-Methyl-pentanol-(3) 96,5° 85°	2,3-Dimethyl-butanol-(2) 111° 137°	

I. Hexanol I. Das 3,5-Dinitrobenzoat, Smp. 60—61°, sowie dessen Additionsverbindung mit α -Naphthylamin, Smp. 103—104°, hat *T. Reichstein*¹⁾ selbst beschrieben.

II. 2-Methyl-pentanol-(1). Dargestellt aus Methyl-propyl-essigsäure-äthylester durch Reduktion mit Natrium nach *Bouveault* und *Blanc*²⁾, Sdp. 146°. *Olivier* fand Sdp._{766,5 mm} 147,5—148°.

Das 3,5-Dinitrobenzoat, gelblich-weiße Blättchen aus Petroläther, schmilzt bei 50,5°.

3,772; 3,419 mg Subst. gaben 0,316; 0,279 cm³ N₂ (19°, 743 mm; 19°, 742 mm)

C₁₃H₁₆O₆N₂ Ber. N 9,46 Gef. N 9,56; 9,31%

Die Additionsverbindung mit α -Naphthylamin bildet ein rotes Krystallpulver aus Petroläther und schmilzt bei 60°.

3,915; 4,285 mg Subst. gaben 0,3479; 0,3812 cm³ N₂ (27°, 723 mm; 25°, 723 mm)

C₂₃H₂₅O₆N₃ Ber. N 9,57 Gef. N 9,61; 9,69%

III. 3-Methyl-pentanol-(1). Dargestellt durch Reduktion des β -Methyl-valeriansäure-äthylesters mit Natrium in Alkohol nach *Bouveault* und *Blanc*; Sdp. 151—152°. *S. J. Olivier*³⁾ fand Sdp._{785 mm} 152,3—153°.

¹⁾ Helv. 9, 802 (1926)

²⁾ Vgl. *S. J. Olivier*, R. 55, 1027ff. (1936).

³⁾ R. 55, 1027ff. (1936).

Das 3,5-Dinitrobenzoat bildet gelblich-weiße Blätter aus Petroläther und schmilzt bei 38°.

3,920; 3,335 mg Subst. gaben 0,3430; 0,2891 cm³ N₂ (25°, 723 mm; 23°, 723 mm)
 $C_{13}H_{16}O_6N_2$ Ber. N 9,46 Gef. N 9,53; 9,51%

Die Additionsverbindung mit α -Naphthylamin bildet rote Nadeln aus Petroläther und schmilzt bei 81,5°.

4,499; 3,284 mg Subst. gaben 0,406; 0,294 cm³ N₂ (19°, 727 mm; 19,5°, 725 mm)
 $C_{23}H_{25}O_6N_3$ Ber. N 9,57 Gef. N 10,09; 9,96%

IV. 2-Methyl-pentanol-(5). Dargestellt aus Isoamyl-magnesium-bromid und Formaldehyd; Sdp. 152°. *S. J. Olivier*¹⁾ fand Sdp. _{763,2 mm} 159,5—152,5°.

Das 3,5-Dinitrobenzoat bildet weiße Blätter aus Petroläther und schmilzt bei 72°. *G. B. Malone* und *E. Emmet Reid*²⁾ fanden Smp. 69,8°.

3,789; 3,133 mg Subst. gaben 7,320; 6,045 mg CO₂ und 1,940; 1,630 mg H₂O
 $C_{13}H_{16}O_6N_2$ Ber. C 52,68 H 5,44%
 Gef. „ 52,69; 52,62 „ 5,73; 5,82%

Die Additionsverbindung mit α -Naphthylamin bildet rote Nadeln aus Petroläther und schmilzt bei 99°.

4,269 mg Subst. gaben 0,357 cm³ N₂ (18°, 742 mm)
 $C_{23}H_{25}O_6N_3$ Ber. N 9,57 Gef. N 9,57%

V. 2,3-Dimethyl-butanol-(1). Dargestellt aus Methyl-isopropyl-essigsäure-äthylester durch Reduktion nach *Bouveault* und *Blanc*. Sdp. 145°³⁾.

Das 3,5-Dinitrobenzoat, schwachgelbe Blätter aus Petroläther, schmilzt bei 51,5°. Es zeigt eigentümlicherweise keine Schmelzpunktserniedrigung, wenn man es mit dem 3,5-Dinitrobenzoat von VI mischt. Die Analyse wurde vor kurzem veröffentlicht⁴⁾.

Die Additionsverbindung mit α -Naphthylamin bildet ein rotes Krystallpulver aus Petroläther und schmilzt bei 99°. Die Analyse ist bereits veröffentlicht⁴⁾.

Die eben beschriebenen beiden Derivate haben die Erkennung des primären Hexanols aus der Isobutyrat-Nitrat-Mischelektrolyse ermöglicht.

VI. 2,2-Dimethyl-butanol-(1). Dargestellt nach *J. B. Conant*, *C. N. Webb* und *W. C. Mendum*⁵⁾ aus tert. Amyl-magnesiumchlorid und Formaldehyd. Sdp. 135—138°.

Das 3,5-Dinitrobenzoat, schwachgelbe Blätter aus Petroläther, schmilzt bei 51° und zeigt in Mischung mit dem 3,5-Dinitrobenzoat von V keine Schmelzpunktserniedrigung.

2,484; 2,680 mg Subst. gaben 0,216; 0,227 cm³ N₂ (20°, 750 mm; 18°, 747 mm)
 $C_{13}H_{16}O_6N_2$ Ber. N 9,46 Gef. N 9,99; 9,76%

¹⁾ loc. cit. ²⁾ Am. Soc. 51, 3424 (1929).

³⁾ *A. Gorski*, *Ж.* 45, 168 (1913), fand Sdp. _{761 mm} 144—146°.

⁴⁾ *Fr. Fichter*, *Paul Sutter*, *Helv.* 21, 896 (1938).

⁵⁾ Am. Soc. 51, 1246 (1929).

Die Additionsverbindung mit α -Naphthylamin bildet ein orangefarbiges Krystallpulver aus Petroläther und schmilzt bei 107,5°.

4,690; 5,680 mg Subst. gaben 0,4165; 0,4973 cm³ N₂ (26°, 717 mm; 26°, 717 mm)
 $C_{23}H_{25}O_6N_3$ Ber. N 9,57 Gef. N 9,55; 9,42%

VII. 2,2-Dimethyl-butanol-(4). Dargestellt aus dem Äthylester der tert. Butylelessigsäure durch Reduktion nach *Bouveault* und *Blanc*; Sdp. 140—143°. *J. Strating* und *H. J. Backer*¹⁾ fanden den Sdp. 140—143°.

Das 3,5-Dinitrobenzoat, gelblichweisse Nadeln aus Petroläther, schmilzt bei 83,5°.

3,990; 3,760 mg Subst. gaben 0,3455; 0,3209 cm³ N₂ (24°, 725 mm; 23°, 725 mm)
 $C_{13}H_{16}O_6N_2$ Ber. N 9,46 Gef. N 9,49; 9,38%

Die Additionsverbindung mit α -Naphthylamin bildet hellorange Nadeln aus Petroläther und schmilzt bei 132,5°.

4,175; 4,785 mg Subst. gaben 0,3700; 0,4116 cm³ N₂ (28°, 726 mm; 24°, 725 mm)
 $C_{23}H_{25}O_6N_3$ Ber. N 9,57 Gef. N 9,59; 9,43%

VIII. 3-Methylol-pentan. Dargestellt durch Reduktion des Äthylesters der käuflichen Diäthyl-essigsäure nach *Bouveault* und *Blanc*, Sdp. 147°. *M. Tiffeneau* und *P. Weill*²⁾ fanden Sdp. 145—147°.

Das 3,5-Dinitrobenzoat, weisse Blätter aus Petroläther, schmilzt bei 51,5°.

4,368; 4,205 mg Subst. gaben 8,535; 8,195 mg CO₂ und 2,260; 2,165 mg H₂O
 $C_{13}H_{16}O_6N_2$ Ber. C 52,68 H 5,44%
 Gef. „ 53,29; 53,15 „ 5,79; 5,76%

Die Additionsverbindung mit α -Naphthylamin bildet rote Nadeln aus Petroläther-Benzol und schmilzt bei 82,5°.

4,785; 4,360 mg Subst. gaben 0,4214; 0,3852 cm³ N₂ (27°, 723 mm; 27°, 723 mm)
 $C_{23}H_{25}O_6N_3$ Ber. N 9,57 Gef. N 9,53; 9,56%

IX. Hexanol-(2). Dargestellt aus n-Butyl-magnesium-bromid und Acetaldehyd; Sdp. 135—137°. *S. J. Olivier*³⁾ fand Sdp. 776 mm 139,8—140,8°.

Das 3,5-Dinitrobenzoat, gelblich-weisse Blätter aus Petroläther, schmilzt bei 38°.

4,805; 5,680 mg Subst. gaben 0,4385; 0,5121 cm³ N₂ (26°, 726 mm; 19°, 726 mm)
 $C_{13}H_{16}O_6N_2$ Ber. N 9,46 Gef. N 9,95; 10,07%

Die Additionsverbindung mit α -Naphthylamin, rotes Krystallpulver aus Petroläther, schmilzt bei 91°.

3,680; 4,260 mg Subst. gaben 0,3332; 0,3800 cm³ N₂ (22°, 723 mm; 21°, 723 mm)
 $C_{23}H_{25}O_6N_3$ Ber. N 9,57 Gef. N 9,93; 9,85%

X. Hexanol-(3). Dargestellt aus n-Propyl-magnesium-bromid und Propionaldehyd, Sdp. 132—135°. *R. Lespieau* und *R. Lombard*⁴⁾ fanden Sdp. 134°.

¹⁾ R. 55, 903 (1936).

³⁾ R. 55, 1027 (1936)

²⁾ C. r. 204, 590 (1937).

⁴⁾ C. r. 198, 2179 (1934).

Das 3,5-Dinitrobenzoat, gelblichweisse Blätter aus Petroläther, schmilzt bei 77°.

4,896 mg Subst. gaben 0,410 cm³ N₂ (19,5°, 744 mm)
 $C_{13}H_{16}O_6N_2$ Ber. N 9,46 Gef. N 9,57%

Die Additionsverbindung mit α -Naphthylamin bildet ein Krystallpulver von orangegelber Farbe aus Chloroform-Petroläther und schmilzt bei 71,5°.

4,245 mg Subst. gaben 0,363 cm³ N₂ (19,5°, 744 mm)
 $C_{23}H_{25}O_8N_3$ Ber. N 9,57 Gef. N 9,77%

XI. 2-Methyl-pentanol-(3). Dargestellt aus Isopropyl-magnesium-bromid und Propionaldehyd, Sdp. 124—128°. *F. H. Norton* und *H. B. Hass*¹⁾ fanden Sdp. 747 mm 124,5°.

Das 3,5-Dinitrobenzoat, gelblichweisse Blätter aus Petroläther, schmilzt bei 85°.

4,580 mg Subst. gaben 0,369 cm³ N₂ (18,5°, 745 mm)
 $C_{13}H_{16}O_6N_2$ Ber. N 9,46 Gef. N 9,25%

Die Additionsverbindung mit α -Naphthylamin bildet ein Krystallpulver von orangegelber Farbe aus Chloroform-Petroläther und schmilzt bei 72,5°.

4,369 mg Subst. gaben 0,372 cm³ N₂ (19°, 745 mm)
 $C_{23}H_{25}O_8N_3$ Ber. N 9,57 Gef. N 9,76%

XII. 2-Methyl-pentanol-(4). Dargestellt aus Isobutyl-magnesium-bromid und Acetaldehyd; Sdp. 133—137°. *Kerp*²⁾ fand Sdp. 135—137°.

Das 3,5-Dinitrobenzoat, gelblichweisse Blätter aus Petroläther, schmilzt bei 65°.

3,319; 3,065 mg Subst. gaben 0,270; 0,253 cm³ N₂ (19°, 741 mm; 19°, 751 mm)
 $C_{13}H_{16}O_6N_2$ Ber. N 9,46 Gef. N 9,27; 9,53%

Die Additionsverbindung mit α -Naphthylamin bildet ein orangerothes Krystallpulver aus Äther-Petroläther und schmilzt bei 92,5°.

4,490; 4,705 mg Subst. gaben 0,3895; 0,4091 cm³ N₂ (25°, 725 mm; 24°, 728 mm)
 $C_{23}H_{25}O_8N_3$ Ber. N 9,57 Gef. N 9,33; 9,57%

XIII. 3-Methyl-pentanol-(2). Dargestellt aus sek. Butyl-magnesium-bromid und Acetaldehyd, Sdp. 130—134°. *F. H. Norton* und *H. B. Hass*³⁾ fanden Sdp. 794 mm 133°.

Das 3,5-Dinitrobenzoat, schwachgelbe Blätter aus Petroläther, schmilzt bei 43,5°.

4,331 mg Subst. gaben 0,366 cm³ N₂ (20°, 744 mm)
 $C_{13}H_{16}O_6N_2$ Ber. N 9,46 Gef. N 9,63%

¹⁾ Am. Soc. 58, 2147 (1936).

²⁾ A. 290, 148 (1896).

³⁾ Am. Soc. 58, 2147 (1936).

Die Additionsverbindung mit α -Naphthylamin bildet rotorangefarbige Nadeln aus Chloroform-Petroläther und schmilzt bei 79°.

3,872 mg Subst. gaben 0,323 cm³ N₂ (20,5°, 744 mm)
C₂₃H₂₅O₆N₃ Ber. N 9,57 Gef. N 9,50%

XIV. 2,2-Dimethyl-butanol-(3). Dargestellt aus tert. Butyl-magnesium-chlorid (nur zwischen 0° und 15° beständig) und Acetaldehyd, Sdp. 120—122°. *F. C. Whitmore* und *P. L. Meunier*¹⁾ fanden Sdp._{741 mm} 118,7—119,7°.

Das 3,5-Dinitrobenzoat, gelblichweisse Nadeln aus Petroläther, schmilzt bei 107°.

4,068 mg Subst. gaben 0,333 cm³ N₂ (19,5°, 746 mm)
C₁₃H₁₀O₆N₂ Ber. N 9,46 Gef. N 9,38%

Die Additionsverbindung mit α -Naphthylamin bildet rotorangefarbige Nadeln aus Chloroform-Petroläther und schmilzt bei 114°.

4,433 mg Subst. gaben 0,380 cm³ N₂ (19°, 744 mm)
C₂₃H₂₅O₆N₃ Ber. N 9,57 Gef. N 9,81%

XV. 2-Methyl-pentanol-(2). Dargestellt aus n-Propyl-magnesium-bromid und Aceton, Sdp. 120°. *F. H. Norton* und *B. H. Hass*²⁾ fanden Sdp._{748 mm} 119,4°.

Das 3,5-Dinitrobenzoat, gelblichweisse Nadeln aus Petroläther, schmilzt bei 72°.

4,091 mg Subst. gaben 0,339 cm³ N₂ (20°, 744 mm)
C₁₃H₁₀O₆N₂ Ber. N 9,46 Gef. N 9,45%

Die Additionsverbindung mit α -Naphthylamin bildet rotorangefarbige Nadeln aus Chloroform-Petroläther und schmilzt bei 113°.

4,433 mg Subst. gaben 0,380 cm³ N₂ (19°, 744 mm)
C₂₃H₂₅O₆N₃ Ber. N 9,57 Gef. N 9,81%

XVI. 3-Methyl-pentanol-(3). Dargestellt aus Äthyl-magnesium-bromid und Essigsäure-äthylester; Sdp. 120—122°. *F. H. Norton* und *B. H. Hass*²⁾ fanden Sdp._{749 mm} 120°.

Das 3,5-Dinitrobenzoat, gelblichweisse Blätter aus Petroläther, schmilzt bei 96,5°.

3,895 mg Subst. gaben 0,323 cm³ N₂ (19°, 746 mm)
C₁₃H₁₀O₆N₂ Ber. N 9,46 Gef. N 9,51%

Die Additionsverbindung mit α -Naphthylamin bildet ein orangegelbes Krystallpulver aus Chloroform-Petroläther und schmilzt bei 85°.

4,225 mg Subst. gaben 0,360 cm³ N₂ (20°, 746 mm)
C₂₃H₂₅O₆N₃ Ber. N 9,57 Gef. N 9,77%

¹⁾ Am. Soc. 55, 3721 (1933).

²⁾ Am. Soc. 58, 2147 (1936).

XVII. 2,3-Dimethyl-butanol-(2). Dargestellt aus Isopropyl-magnesium-bromid und Aceton; Sdp. 117—120°. *Kishner* und *Chonin*¹⁾ fanden Sdp. 762 mm 120—121°.

Das 3,5-Dinitrobenzoat, gelblichweisse Blätter aus Benzol-Petroläther, schmilzt bei 111°.

4,267 mg Subst. gaben 0,358 cm³ N₂ (19°, 744 mm)
 C₁₃H₁₆O₆N₂ Ber. N 9,46 Gef. N 9,60%

Die Additionsverbindung mit α -Naphthylamin bildet rotorangefarbige Nadeln aus Chloroform-Petroläther und schmilzt bei 137°.

4,220 mg Subst. gaben 0,358 cm³ N₂ (19°, 744 mm)
 C₂₃H₂₅O₆N₃ Ber. N 9,57 Gef. N 9,71%

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

143. Über die Mikrotitration von hochverdünnten Silbersalzlösungen

von M. Zürcher und Gisela Hoepe.

(30. VIII. 38.)

Die Fällung des Silberions mit Halogenion lässt sich bekanntlich bei elektrometrischer Bestimmung des Endpunktes auch dann noch gut ausführen, wenn nur eine geringfügige Überschreitung des Löslichkeitsproduktes zustande kommt. Orientierende Versuche in unserem Laboratorium haben gezeigt, dass bei Verwendung einer Kompensationsschaltung und eines empfindlichen Nullinstrumentes die Silberiontitration, zumal mit Brom- und Jodion, noch in 10⁻⁵-n. Lösung möglich ist.

Über die Einstellung des Gleichgewichts in noch verdünnteren Lösungen scheinen noch nicht viel Erfahrungen gesammelt worden zu sein; insbesondere scheint uns die mikroanalytische Bestimmung noch nicht voll ausgenützt worden zu sein. Es erschien daher von Interesse, die mikroanalytische Bestimmung des Silberions mit Halogenion unter Anwendung von Mikrobüretten und entsprechend kleinen Elektroden zu prüfen, in der Absicht, noch Bruchteile eines Gamma zu titrieren.

Apparatur zur elektrometrischen Titration im Tropfen.

Als Titrationsgefäss wurde ein Plättchen reines Paraffin (1) (Fig. 1) von ca. 1 cm Seitenlänge verwendet, das in der Mitte eine

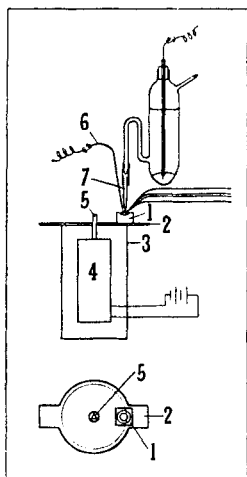


Fig. 1.

¹⁾ Ж. 45, 1772 (1913).