

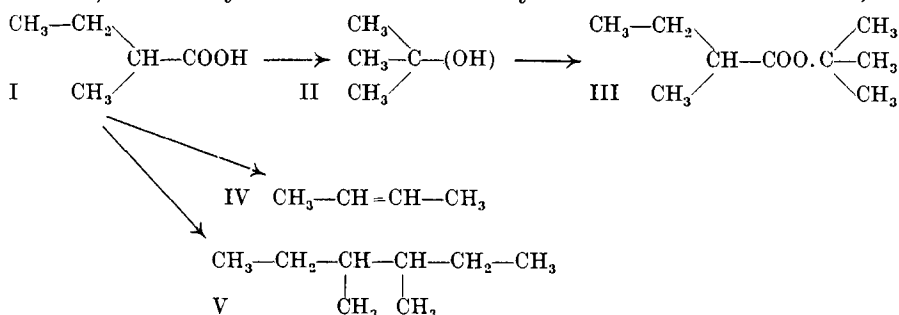
159. Elektrolysen von Mischungen von Nitraten mit den Salzen der Methyl-äthyl-essigsäure

von Fr. Fichter und Paul Sutter.¹⁾

(24. VIII. 38.)

1. Einleitung.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen der Mischelektrolyse von Nitraten mit Acetaten²⁾, Propionaten³⁾, Butyraten⁴⁾, Isobutyraten⁵⁾, Isovalerianaten⁶⁾, Capronaten⁷⁾ und Oenanthiaten⁸⁾ wählten wir als weiteres Beispiel einer Fettsäure die Methyl-äthyl-essigsäure I, deren Elektrolyse nach *J. Petersen*⁹⁾ Trimethylcarbinol II samt seinem Ester mit Methyl-äthyl-essigsäure III, β -Butylen = Buten-(2) IV und den synthetischen Kohlenwasserstoff 3,4-Dimethylhexan = Di-sek.-butyl V liefert:



Die Entstehung sowohl des ungesättigten Kohlenwasserstoffs Buten-(2) als auch die des unter Umlagerung¹⁰⁾ gebildeten Trimethylcarbinols lässt die Möglichkeit voraussehen, dass sich bei der Nitrat-Misch-Elektrolyse Alkylnitrats und Glykoldinitrats gewinnen lassen. Wir haben freilich schon mehrfach die Erfahrung gemacht, dass die Reaktionen der Alkene mit elektrolysierten Salpetersäure stark davon abhängig sind, aus welchem Ausgangsmaterial das Alken stammt. Der vorliegende Ausgangsstoff scheint sich wenig zu Synthesen von Nitraten zu eignen.

¹⁾ Auszug aus der Diss. *Paul Sutter*, Basel 1938, vgl. auch *Helv.* **20**, 156 (1937) und *Helv.* **21**, 891 (1938).

²⁾ *Helv.* **18**, 1005 (1935).

⁶⁾ *Helv.* **19**, 880 (1936).

³⁾ *Helv.* **18**, 18 (1935).

⁷⁾ *Helv.* **20**, 1587 (1937).

⁴⁾ *Helv.* **19**, 597 (1936).

⁸⁾ *Helv.* **21**, 616 (1938).

⁵⁾ *Helv.* **21**, 891 (1938).

⁹⁾ *Z. El. Ch.* **12**, 141 (1906).

¹⁰⁾ Die Bildung von Trimethylcarbinol durch Hydratation von Buten-(2) oder durch Umlagerung des zu erwartenden sek. Butylalkohols erinnert an die bei der Elektrolyse der Isovaleriansäure beobachteten Umlagerungen, *J. Petersen*, *Z. physikal. Ch.* **33**, 255 (1900).

2. Ausgangsmaterial.

Wir gingen für die Gewinnung von Methyl-äthyl-essigsäure aus vom Methyl-äthyl-malonester. Äthyl-malonsäure-diäthylester (*Kahlbaum*) wurden mit Natriumäthylat in äthylalkoholischer Lösung in die Natriumverbindung verwandelt und dann mit Methyljodid bis zur neutralen Reaktion gekocht. Der erhaltene Methyl-äthyl-malonester siedete unter 12 mm bei 96—97° und gab mit diazotierter Sulfanilsäure keine Färbung mehr, schien somit rein zu sein. Die aus ihm durch Verseifung nach *R. Fritzweiler*¹⁾ dargestellte Methyl-äthyl-malonsäure wurde durch Destillation unter Atmosphärendruck decarboxyliert und lieferte so *d,l*-Methyl-äthyl-essigsäure. Nach *A. Pagenstecher*²⁾ liegt der Sdp. dieser Säure bei 177°. Da unser Präparat den Sdp. 740 mm 172° aufwies, so vermuteten wir, dass es infolge unvollkommener oder unrichtig verlaufener Malonestersynthese durch niedrigere Homologe verunreinigt sei. Das Kupfersalz der Methyl-äthyl-essigsäure ist schwer löslich, besonders in der Hitze; darum kochten wir den ganzen Säurevorrat mit einer wässrigen Aufschlemmung von Kupfer(II)-hydroxyd und verwendeten nur die in der Hitze ausfallenden Anteile des gewonnenen Kupfersalzes für die Gewinnung der freien Methyl-äthyl-essigsäure. Diese zeigten nun den Sdp. 740 mm 177°, in Übereinstimmung mit *Pagenstecher*.

Silbersalz: 4,095; 3,700 mg Subst. gaben 4,365; 3,935 mg CO₂ und 1,605; 1,470 mg H₂O
9,400; 5,715 mg Subst. gaben 4,940; 3,015 mg Ag

C ₅ H ₉ O ₂ Ag	Ber. C 28,72	H 4,34	Ag 51,63%
	Gef. „ 29,07; 29,05	„ 4,38; 4,44	„ 52,55; 52,76%

Um völlig einwandfreie Methyl-äthyl-essigsäure zu erhalten, wurde käuflicher Methyl-äthyl-malonester zunächst durch Lösen in Petroläther und Schütteln mit *Claisen'scher* Kalilauge³⁾ von Mono-alkylmalonestern befreit und der nun bei 95—98° (12 mm) siedende gereinigte Ester mit Harnstoff und Natriumäthylat⁴⁾ zu Methyl-äthyl-barbitursäure kondensiert; Smp. 213° nach dem Umkrystallisieren.

4,505; 4,210 mg Subst. gaben 8,095; 7,590 mg CO₂ und 2,425; 2,280 mg H₂O

C ₇ H ₁₀ O ₂ N ₂	Ber. C 49,39	H 5,92%
	Gef. „ 49,01; 49,17	„ 6,02; 6,06%

Durch Verseifen entstand daraus reine Methyl-äthyl-malonsäure vom Smp. 121,5° (statt 122°⁵⁾), die durch Abspalten von Kohlendioxyd reine Methyl-äthyl-essigsäure vom Sdp. 740 mm 175° lieferte.

5,300; 5,380 mg Subst. gaben 11,355; 11,500 mg CO₂ und 4,685; 4,830 mg H₂O

C ₅ H ₁₀ O ₂	Ber. C 58,78	H 9,87%
	Gef. „ 58,43; 58,30	„ 9,89; 10,04%

3. Elektrolysen.

Der Anolyt war 4-n. am Natriumsalz der Methyl-äthyl-essigsäure und 2-n. an Natriumnitrat; 150 cm³ davon kamen in eine mit gläserner Kühlschlange versehene Tonzelle. Die Anode war ein Platinblech von 35 auf 45 mm (Gesamtoberfläche 31,5 cm²), die Stromstärke betrug 6 Amp., die Stromdichte somit 0,19 Amp. Die Strommenge war 31,5 Amp.-Stunden oder 52,5 Amp.-Stunden auf 1 Mol Methyl-äthyl-essigsäure. Der Anolyt wurde durch einen Rührer mit 850 Umdrehungen in der Minute lebhaft durchgemischt. Zur Trennung vom Katholyten, der aus 2-n. Natriumcarbonatlösung bestand, verwendeten wir nur eine Tonzelle, die von einer Bleirohrkühlmaschine (als Kathode) umgeben war.

¹⁾ A. **298**, 166 (1897) ²⁾ A. **195**, 118 (1878) ³⁾ A. **442**, 224 (1935).

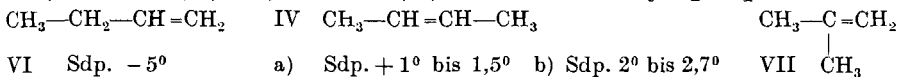
⁴⁾ *E. Fischer, Dillthey*, A. **335**, 343 (1904).

⁵⁾ *E. E. Blaise, L. Marcilly*, Bl. [3] **31**, 317 (1906).

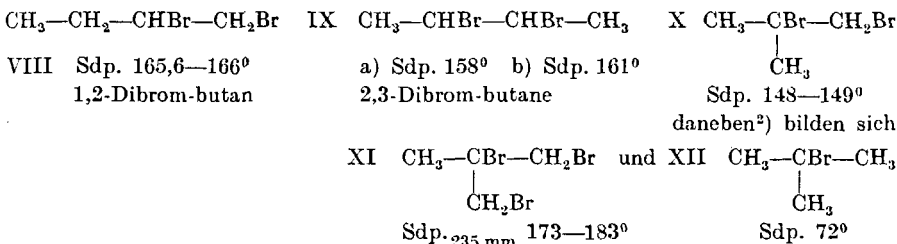
4. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Aus dem entweichenden Anodengase wurden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in einer geeignet gebauten Vorlage in einer Lösung von Brom in Kaliumbromid absorbiert. Die Ausbeute an Dibrombutanen betrug 69 g auf 100 g verbrauchte Methyl-äthyl-essigsäure, wonach also 32,6% oder rund $\frac{1}{3}$ der Säure ungesättigte Kohlenwasserstoffe geliefert hat, die sich nicht mit Salpetersäure oder mit Methyl-äthyl-essigsäure zu Estern verbanden.

Nun sind, abgesehen von der Feststellung *J. Petersen's* über die Bildung von Buten-(2) bei der Elektrolyse der Methyl-äthyl-essigsäure, drei ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Formel C_4H_8 denkbar, Buten-(1) VI, Buten-(2) IV und Methyl-propen VII



VI Sdp. -5° a) Sdp. $+1^\circ$ bis $1,5^\circ$ b) Sdp. 2° bis $2,7^\circ$ VII
von denen IV in zwei stereoisomeren Formen¹⁾ auftreten kann. Aus diesen vier Kohlenwasserstoffen entstehen mit Brom folgende Produkte:



Angesichts dieser Mannigfaltigkeit unterwarfen wir 110 g vorgereinigtes Brom-Additionsprodukt der Destillation und nach Entfernung des auftretenden Bromwasserstoffs einer zweiten, wobei zwei Fraktionen zu unterscheiden waren.

α) Sdp. $154-160^\circ$, 53 g β) Sdp. $160-167^\circ$, 17 g

Das Dibromid α) gab nach der Umsetzung mit Silberacetat und nach Verseifung des erhaltenen Glykol-diacetats ein Butan-diol vom Sdp._{11 mm} $90-94^\circ$, das mit Phenyl-isocyanat einen Di-carbanilsäure-ester vom Smp. 173° (nach wiederholtem Umkrystallisieren) lieferte, die Mesoform des Di-carbanilsäure-esters von Butan-diol-(2,3).

3,333; 2,952 mg Subst. gaben 0,256; 0,228 cm^3 N_2 (22° , 742 mm; 23° , 741 mm)

$C_{18}H_{20}O_4N_2$ Ber. N 8,54 Gef. N 8,68; 8,68%

G. Ciamician und *P. Silber*³⁾ fanden für diese Mesoform den Smp. 175° . Die Bildung des Butan-diols-(2,3) XIII ist zurückzu-

¹⁾ *J. Wislicenus, H. P. Talbot, M. Henze, C. 1897, II, 261; A. 313, 228, 242 (1900); P. Pfeiffer, Z. physikal. Ch. 48, 60 (1904).*

²⁾ *Z. Pogorshelski, C. 1905, I, 797/798.* ³⁾ *B. 44, 1285 (1911).*

führen auf die Gegenwart des schon von *Petersen* erkannten Buten-(2) IV.

Das Dibromid β) lieferte bei analoger Aufarbeitung ein Glykol vom Sdp._{13 mm} 96—97°, dessen Di-carbanilsäure-ester zwei verschiedene Krystallfraktionen aus Alkohol von den respektiven Smp. 116° (leichter löslicher Anteil) und 173° (schwerer löslicher Anteil) ergab.



Der bei 116° schmelzende Di-carbanilsäure-ester entspricht dem Butan-diol-(1,2) XIV und beweist, dass im Gemisch der ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus der Methyl-äthyl-essigsäure-Elektrolyse auch das von *Petersen* nicht aufgefundene Buten-(1) VI enthalten ist.

2,353; 3,174 mg Subst. gaben 0,181; 0,251 cm³ N₂ (19,5°, 738 mm; 20°, 735 mm)

C₁₈H₂₀O₄N₂ Ber. N 8,54 Gef. N 8,70; 8,91%

In der Literatur findet sich eine Angabe von *P. A. Levene* und *P. G. Stevens*¹⁾, wonach eine optisch-aktive Form des Butan-diol-(1,2) einen Di-carbanilsäure-ester vom Smp. 124°—125° liefert. Zur Aufklärung der Unstimmigkeit stellten wir Butan-diol-(1,2) nach *B. Helferich* und *A. Speidel*²⁾ synthetisch dar und erhielten daraus einen Di-carbanilsäure-ester vom Smp. 118°, der mit dem aus der Elektrolyse erhaltenen keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Das (racemische oder Meso?) Butan-diol-(1,2) bildet demnach einen niedriger schmelzenden Di-carbanilsäure-ester.

Der höher schmelzende, schwerer lösliche Di-carbanilsäure-ester entspricht wieder der oben erwähnten Mesoform des Butan-diols (2,3).

2,957; 2,658 mg Subst. gaben 0,230; 0,209 cm³ N₂ (23°, 745 mm; 22°, 743 mm)

C₁₈H₂₀O₄N₂ Ber. N 8,54 Gef. N 8,79; 8,89%

5. Flüssige Stoffe aus der Mischelektrolyse.

Der Elektrolyt wurde mit Wasserdampf destilliert; aus dem Destillat schieden sich Ölschichten ab, die am Anfang der Destillation leichter waren als Wasser, am Ende aber untersanken. Die Abscheidung des Öls wurde durch Auflösen von viel Kaliumcarbonat vervollständigt. Das gesamte so erhaltene Öl, Ester der Salpetersäure, der Methyl-äthyl-essigsäure sowie unveresterte Alkohole, wurde in Portionen mit Eisen und Essigsäure unter lebhaftem Rühren reduziert und wieder mit Wasserdampf destilliert. Das Übergegangene wurde mit verdünnter Kalilauge am Rückflusskühler verseift, um die Ester völlig zu spalten und dann mit konz. Kalilauge die Alkoholschicht abgetrennt.

Der nach dem Destillieren mit Wasserdampf zurückgebliebenen Lösung wurde durch lange fortgesetztes Ausziehen mit Äther die Glykole (siehe Abschnitt 6) entzogen.

Die mit Kaliumcarbonat getrocknete Alkoholschicht gab an einer *Widmer*-Kolonnen folgende Fraktionen:

1) Sdp. 75—85°, 6 g; 2) Sdp. 95—100°, 11 g; 3) Sdp. 160—180°, ca. 1 g

¹⁾ C. 1930, II, 1537.

²⁾ B. 54, 2635 (1921).

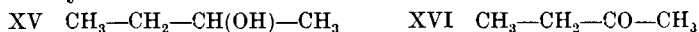
Fraktion 1) gab mit Semicarbazid-hydrochlorid ein Semicarbazon vom Smp. 144°, der sich nach wiederholtem Umkrystallisieren auf 146°¹⁾ erhob. Es handelt sich um das Semicarbazon von Butanon-(2) XVI.

2,980 mg Subst. gaben 0,8820 cm³ N₂ (28°, 722 mm)

C₅H₁₁ON₃ Ber. N 32,55 Gef. N 31,88%

Ein aus käuflichem Butanon-(2) hergestelltes Präparat schmolz bei derselben Temperatur und zeigte beim Mischschmelzpunkt keine Erniedrigung.

Das Butanon-(2) ist aus sekundärem Butanol-(2)²⁾ XV während der Elektrolyse



durch Oxydation entstanden. Butanon-(2) siedet nach *Timmermans*³⁾ bei 79,6°.

Fraktion 2) bestand aus Butanol-(2) und gab bei der Oxydation mit Chromtrioxyd ebenfalls Butanon-(2). Das Butanol-(2), Sdp._{756 mm} 99,7—99,9°⁴⁾ wurde in das 3,5-Dinitro-benzoat verwandelt, dessen α-Naphtylamin-Additionsprodukt, rote Nadeln aus Petroläther, bei 107° schmolz, wie ein aus käuflichem Butanol-(2) dargestelltes Präparat.

4,790; 5,585 mg Subst. gaben 0,4528; 0,5243 cm³ N₂ (26°, 714 mm; 26°, 716 mm)

C₂₁H₂₁O₆N₃ Ber. N 10,22 Gef. N 10,14; 10,10%

Fraktion 3) wurde, um sicher keine schwer spaltbaren Ester mehr darin zu haben, nochmals verseift und siedete dann 160—168°. Es handelt sich um einen homologen Alkohol. Nach unseren bisherigen Erfahrungen auf diesem Gebiet wäre ein Octanol zu erwarten, doch stimmte die Analyse besser auf ein Decanol.

4,260; 4,190 mg Subst. gaben 11,805; 11,605 mg CO₂ und 5,080; 5,025 mg H₂O

C ₈ H ₁₈ O	Ber. C 73,77	H 13,94%
	Gef. „ 75,58; 75,54	„ 13,34; 13,42%
C ₁₀ H ₂₂ O	Ber. „ 75,87	„ 14,02%

Der (nach der Reaktion mit Quecksilber(II)sulfatlösung tertiäre) Alkohol gab ein 3,5-Dinitrobenzoat, das zwar selbst nicht krystallisierte, das aber mit α-Naphtylamin eine feste Additionsverbindung vom Smp. 31° lieferte, die rote Nadeln (aus Petroläther) bildete.

4,370; 4,500 mg Subst. gaben 10,395; 10,685 mg CO₂ und 2,285; 2,345 mg H₂O

C ₂₅ H ₂₆ O ₆ N ₃	Ber. C 64,21	H 6,25%
	Gef. „ 64,87; 64,76	„ 5,85; 5,83%
C ₂₇ H ₂₃ O ₆ N ₃	Ber. „ 65,42	„ 6,71%

Auch hier stimmt die Analyse nur unvollkommen, so dass die endgültige Aufklärung der Zusammensetzung dieses höher siedenden Alkohols (oder Alkoholgemisches?) einstweilen noch aussteht.

¹⁾ R. Robinson, Soc. 109, 1044 (1916), 148°.

²⁾ Von J. Petersen nicht beobachtet; er fand dafür Trimethyl-carbinol.

³⁾ C. 1910, II, 442.

⁴⁾ Norris, Green, Am. Soc. 26, 305 (1901).

6. Glykole aus der Mischelektrolyse.

Eine charakteristische Besonderheit der Nitrat-Misch-Elektrolyse ist die Bildung der Glykol-dinitrate einfacher und synthetischer Natur. Darum haben wir die Glykole aus den reduzierten und verseiften Ölen genau untersucht und dabei folgende Fraktionen erhalten:

1) Sdp._{12 mm} 84—86°, 8 g; 2) Sdp._{12 mm} 94—100°, 3 g; 3) Sdp._{12 mm} 100—130°, 2,5 g

Fraktion 1) reagierte unverzüglich mit Phenyl-isocyanat unter Bildung kristallisierter Carbanilsäure-ester, die nach Abtrennung des in Chloroform unlöslichen Diphenyl-harnstoffs sich durch Umkrystallisieren in zwei Anteile vom Smp. 201° und vom Smp. 174° trennten. Der höher schmelzende Anteil ist ein racemisches Gemisch der Di-carbanilsäure-ester des Butan-diols-(2,3)¹⁾:

3,935; 3,407 mg Subst. gaben 9,450; 8,170 mg CO₂ und 2,315; 1,995 mg H₂O

C ₁₈ H ₂₀ O ₄ N ₂	Ber. C 65,82	H 6,14%
Gef. „	65,55; 65,40	„ 6,58; 6,55%

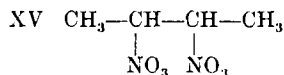
Der niedriger schmelzende Di-carbanilsäure-ester ist das inaktive Isomere des obigen.

3,757; 3,621 mg Subst. gaben 8,910; 8,590 mg CO₂ und 2,100; 2,045 mg H₂O

3,125; 3,800 mg Subst. gaben 0,2523; 0,3063 cm³ N₂ (28°, 724 mm; 28°, 724 mm)

C ₁₈ H ₂₀ O ₄ N ₂	Ber. C 65,82	H 6,14	N 8,54%
Gef. „	64,68; 64,70	„ 6,25; 6,31	„ 8,72; 8,70%

Aus diesen Beobachtungen ist der Schluss zu ziehen, dass bei der Mischelektrolyse das Dinitrat des Butan-diols-(2,3) XV



entstanden ist, als Produkt der Einwirkung aktivierter Salpetersäure auf Buten-(2) IV, das *J. Petersen* bei der Elektrolyse von Methyläthyllessigsäure beobachtet hat und dessen Bildung im Abschnitt 4 durch das entsprechende Dibromid belegt worden ist.

Fraktion 2) wurde analysiert

4,625; 4,190 mg Subst. gaben 9,415; 8,550 CO₂ und 4,520; 4,110 mg H₂O

C ₄ H ₁₀ O ₂	Ber. C 53,29	H 11,19%
Gef. „	55,54; 55,65	„ 10,93; 10,97%

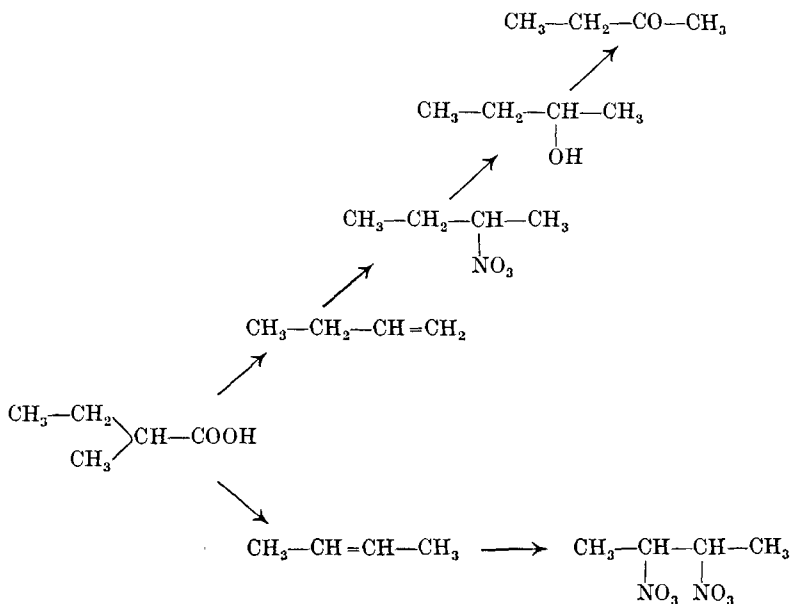
Sie reagierte mit Phenyl-isocyanat unter Erwärmung und gab nach langem Stehen einige Krystalle, die sich als das oben beschriebene racemische Gemisch vom Smp. 201° der Di-carbanilsäure-ester des Butan-diols-(2,3) erwiesen. Fraktion 2 scheint somit ein mit höheren Homologen (wie aus dem gefundenen Kohlenstoffgehalt hervorgeht) verunreinigtes Butan-diols-(2,3) zu sein.

Fraktion 3) reagierte zwar mit Phenyl-isocyanat unter Erwärmung, schied aber auch nach langem Stehen keine Krystalle ab und konnte somit nicht identifiziert werden.

¹⁾ *G. Ciamician* und *P. Silber*, *B.* **44**, 1284 (1911); vgl. *F. Fichter* und *Fritz Metz*, *Helv.* **19**, 885 (1936).

7. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Eine Zusammenstellung der erhaltenen Stoffe aus der Misch-elektrolyse von Nitraten mit den Salzen der Methyl-äthyl-essigsäure führt zu folgendem einfachen Bild¹⁾:



Wir fanden ausserdem einen höheren Alkohol $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ oder $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ und Andeutungen für das Auftreten eines höheren Glykols. Die Mannigfaltigkeit der Produkte ist lange nicht so gross wie etwa bei der Isobuttersäure, und auch die Ausbeute an Nitraten ist bescheiden. So erhielten wir aus 100 g Methyl-äthyl-essigsäure nur 37 g an Ölen (vgl. Abschnitt 5), in denen auf Grund von Destillationsversuchen ca. 23 % Butanol-2-nitrat, ca. 26 % Butanol-2-methyl-äthyl-acetat, ca. 11 % Butan-diol-dinitrat und ca. 37 % höher siedende, wegen Explosionsgefahr nicht destillierbare Nitrate stecken. Die letzteren entsprechen den nicht rein isolierten höheren Alkoholen und Glykolen.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Juli 1938.

¹⁾ Neben den Nitraten sind auch Ester der Methyl-äthyl-essigsäure vorhanden.