

pregnenon-(20) hergestellten Allo-pregnan zeigt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

$$[\alpha]_D = + 18,0^{\circ} (\pm 0,7^{\circ}); \text{ (in Chloroform; } c = 1,388)^1$$

3,778 mg Subst. gaben 12,125 mg CO₂ und 4,252 mg H₂O

C ₂₁ H ₃₆	Ber. C 87,42	H 12,58%
	Gef. „ 87,52	„ 12,59%

Die Analysen sind unter der Leitung von Hrn. *H. Gubser* ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg.
Technischen Hochschule Zürich.

159. Elektrolysen von Mischungen von Pivalinaten mit Nitraten

von *Fr. Fichter* und *Raymond Gunst*²⁾.

(29. VIII. 39.)

1. Einleitung.

Von den Salzen der isomeren Säuren C₅H₁₀O₂ sind bis jetzt der Mischelektrolyse mit Nitraten unterworfen worden die Isovalerianate³⁾ und die Methyl-äthyl-acetate⁴⁾. Zur Vervollständigung haben wir nun die Salze der Dimethyl-propansäure = β -Methyl-propan- β -carbonsäure = Trimethyl-essigsäure = Pivalinsäure I herangezogen.

Unsere bisherigen Mischelektrolysen hatten uns zum Schluss geführt, dass die wichtigste Vorstufe für Bildung organischer Nitratsäure der aus der Fettsäure entstehende ungesättigte Kohlenwasserstoff ist⁵⁾. Darum erschien die Pivalinsäure besonders geeignet, denn nach *J. Petersen*⁶⁾ gibt sie von allen Valeriansäuren die höchste Ausbeute an ungesättigten Kohlenwasserstoffen; er fand als Produkte der Elektrolyse der Alkalipivalinate viel Isobutylen II, wenig β -Butylen III, ferner Trimethyl-carbinol IV (nach ihm durch Wasseraufnahme aus Isobutylen hervorgegangen) und den nach der *Kolbe*'schen Synthese entstandenen Kohlenwasserstoff Hexamethyl-äthan V:

¹⁾ Eine zweite Bestimmung mit einem nochmals gereinigten Präparat ergab $[\alpha]_D = + 17,9^{\circ} (\pm 1,6^{\circ})$ ($c = 1,286$ in Chloroform).

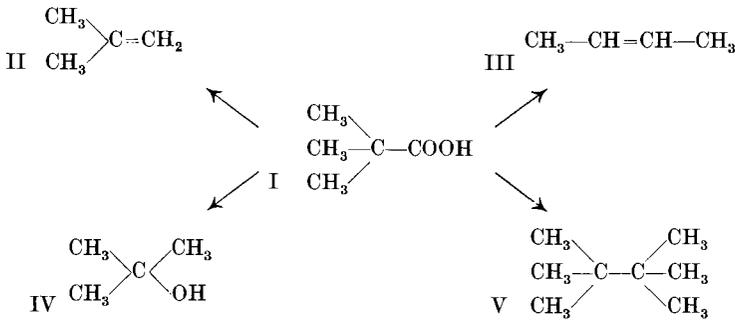
²⁾ Auszug aus dem zweiten Teil der Dissertation *Raymond Gunst*, Basel 1939.

³⁾ *Fr. Fichter* und *F. Metz*, *Helv.* **19**, 880 (1936).

⁴⁾ *Fr. Fichter* und *Paul Sutter*, *Helv.* **21**, 1401 (1938).

⁵⁾ *Atti X. Congresso internaz. di Chimica* **3**, 140 (1939); *Tr. Electrochem. Soc.* **75**, 86 (1939).

⁶⁾ *Z. physikal. Ch.* **33**, 295 (1900).



Wir haben nun schon bei der Methyl-äthyl-essigsäure die Erfahrung gemacht, dass die Ausbeute an organischen Nitraten nicht immer mit der an ungesättigten Kohlenwasserstoffen Schritt hält, und sehen uns durch die Beobachtungen an Pivalinaten veranlasst, unsere Vorstellungen vom Verlauf der Nitrat-Mischelektrolyse etwas umzugestalten, wie im Abschnitt 6 gezeigt werden wird.

2. Ausgangsmaterial. Anordnung der Elektrolysen.

Die Pivalinsäure stellten wir durch Oxydation von Pinakolin mit Natriumhypobromit nach *A. H. Richard* und *P. Langlais*¹⁾ bzw. nach *L. T. Sandborn* und *E. W. Bousquet*²⁾ dar; Sdp._{15 mm} 70°; Smp. 35°¹⁾.

Der Elektrolyt, 40,8 g Pivalinsäure (0,4 Val), 16 g Natriumhydroxyd (0,4 Val) und 17 g Natriumnitrat (0,2 Val), zu 150 cm³ gelöst (die Lösung ist also 2,66-n. an Pivalinat und 1,33-n. an Nitrat), kam in eine Tonzelle, deren Inhalt durch eine wasserdurchflossene Glasrohrschlange gekühlt (Temperatur höchstens 20°) und gleichzeitig durch einen Rührer durchgemischt wurde. Die Platinanode besass eine Gesamtoberfläche von 23 cm², die Stromstärke war 4 Amp., die anodische Stromdichte also 0,174 Amp./cm². Als Katholyt diente im äusseren Gefäss 2-n. Natriumcarbonatlösung mit einer wasserdurchströmten Kupferrohr-Kathode. Zur Anodenflüssigkeit wurden in regelmässigen Abständen kleine Mengen gesättigter Natriumcarbonatlösung zugesetzt, so dass die Reaktion stets alkalisch (genauer bicarbonatalkalisch) blieb. Die Elektrolysendauer betrug 5 Stunden, die Strommenge somit 1200 Amp.-Min. = 0,746 Faraday auf 0,4 Val oder 1,865 Faraday auf 1 Val Pivalinsäure. Die mittlere Ausbeute an neutralem entsäuertem Elektrolysenöl erreichte 16 g; nimmt man etwas willkürlich an, das Hauptprodukt der Elektrolyse sei das Dinitrat des 2-Methyl-propan-diols-(1,2), Formel XI, s. u., so beläuft sich die Ausbeute an organischem Nitrat auf 30%. Im ganzen wurden 720 g Pivalinsäure verarbeitet; nach jeder Elektrolyse wurden 6 g davon zurückgewonnen.

3. Aufarbeitung der Produkte der Elektrolyse.

Auf dem Elektrolyten schwamm ein Öl, das im Scheidetrichter abgetrennt und zur sicheren Entfernung beigemengter Säuren mit einer Lösung von 8% kristallisiertem Trinatriumphosphat Na₃PO₄ + 12 H₂O und 2% Dinatriumtetraborat Na₂B₄O₇ + 10H₂O³⁾ durchgeschüttelt wurde. Die untere wässrige alkalische Schicht wurde destilliert, bis ein

¹⁾ Bl. [4] 7, 464 (1910).

²⁾ Org. Synth. 8, 108 (1928); C. 1931, I, 2332, mit Ansätzen von 100 g Pinakolin, die je 75 g Pivalinsäure lieferten.

³⁾ Am. P. 1 912 399 der *Hercules Powder Co.*, ausg. 6. VI. 33; C. 1933, II. 2191.

Drittel der Menge übergegangen war; das Destillat gab, nach Sättigung mit Kaliumcarbonat, Trimethyl-carbinol IV in einer Ausbeute von 3 g bei jeder Elektrolyse. Das Trimethyl-carbinol ging bei der Destillation zunächst als Hydrat (Sdp. 79,9°) über, wurde mit Calciumspänen entwässert und liess sich nun beim Abkühlen leicht verfestigen. Sein Carbanilat schmolz bei 133—134°¹⁾.

Das direkt abgeschiedene Elektrolysenöl wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert; dabei erhielten wir aus je 100 g Neutralöl folgende Fraktionen:

- A. Sdp. _{28 mm} 30—46°; 45—50 g (Verluste durch unvollständige Kondensation)
- B. Sdp. _{0,6 mm} 37—48°; 12—14 g (Hauptanteil 42—48°)
- C. Sdp. _{0,08 mm} 45—54°; 7 g
- D. Nicht destillierbar unterhalb einer Badtemperatur von 120°; 16—18 g.

Fraktion A enthält nach der nitrometrischen Bestimmung bloss 1% N und besteht aus einem Gemisch von tert. Butylnitrit VI (Formeltabelle weiter unten), Sdp. 62,8—63,2°; tert. Butylalkohol IV, Sdp. 82,94°, und dem schwer verseifbaren tert. Butyl-pivalinat VII, das beim Kochen mit konstant siedender Jodwasserstoffsäure in Isobutylene und Pivalinsäure zerfällt.

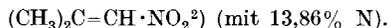
Hexamethyl-äthan C₈H₁₈, V, Smp. 103—104°, Sdp. 106—107°, haben wir nicht gefunden.

Fraktion B.

0,0967; 0,0780 g Subst. gaben im Nitrometer 12,10; 9,53 cm³ NO (19°, 742 mm; 19°, 742 mm)

C₈H₁₇O₄N (? , s. u.) Ber. N 7,33 Gef. N 7,14; 6,98%

Die nitrometrische Bestimmung brachte uns eine Überraschung; man hätte ein Butanol-nitrat mit 11,76% N erwarten dürfen. Allerdings ist bekannt, dass tert. Butylalkohol mit Salpetersäure nicht das entsprechende tert. Butyl-nitrat gibt, sondern α -Nitro-isobutylene,



Die genauere Untersuchung der Fraktion B hat ergeben (siehe unten), dass offenbar eine Verbindung mit 8 Kohlenstoffatomen auf 1 Stickstoffatom vorliegt.

Fraktion C.

0,0533 g Subst. gaben im Nitrometer 7,50 cm³ NO (20°, 743 mm)
Gef. N 8,02%

Die Fraktion C enthält Anteile von Fraktion B und Fraktion D.

Fraktion D.

0,1207 g Subst. gaben im Nitrometer 19,30 cm³ NO (19°, 740 mm)
Gef. N 9,10%

Ein Butandiol-dinitrat würde 15,56% N enthalten; ein solches liegt also sicher nicht rein vor.

¹⁾ *Fr. Fichter* und *F. Metz*, *Helv.* **19**, 881 (1936).

²⁾ *Haitinger*, *A.* **193**, 368 (1877).

4. Untersuchung der Fraktion B.

Das Nitrat wurde einerseits mit Hilfe von Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure, andererseits mit Hilfe von Schwefelammonium reduzierend verseift, und lieferte in mässiger Ausbeute einen auf Wasser schwimmenden Alkohol von angenehmem Geruch, Sdp._{13 mm} 82—86°, Sdp._{735 mm} 163—168°.

4,075; 4,670 mg Subst. gaben 9,700; 11,095 mg CO₂ und 4,155; 4,800 mg H₂O

C ₈ H ₁₈ O ₂	Ber. C 65,69	H 12,41%
	Gef. „ 64,92; 64,79	„ 11,41; 11,50%
C ₈ H ₁₆ O ₂	Ber. „ 66,61	„ 11,19%

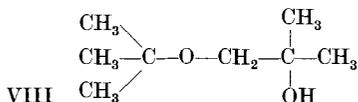
Die Analysen stimmen am besten auf die Formel C₈H₁₈O₂; die Formel C₄H₈O (Butenol) bzw. C₈H₁₆O₂ weicht im Kohlenstoffgehalt noch stärker von den gefundenen Werten ab.

Die Formel C₄H₈O würde einem ungesättigten Alkohol mit 4 Kohlenstoffatomen entsprechen. Der höchst siedende unter diesen Alkoholen, der Crotylalkohol, siedet bei 117—118°, also bedeutend tiefer. Die Formel C₈H₁₆O₂ könnte als die eines Ketonalkohols ausgelegt werden; mit dieser Auffassung wäre der Siedepunkt vereinbar, aber der Kohlenstoffwert nicht. Die Formel C₈H₁₈O₂ entspräche einem Glykol mit 8 Atomen Kohlenstoff; für ein solches liegt aber der beobachtete Siedepunkt wieder zu niedrig. Da eine Bestimmung nach *Zerewitinoff* nur ein aktives Wasserstoffatom auf 8 Kohlenstoffatome ergab:

0,1530 g Subst. gaben 26,3 cm³ CH₄ (16°, 734 mm)

C ₈ H ₁₈ O ₂	Ber. für 1 akt. H-Atom 23,41 cm ³
	Gef. 23,93 cm ³

so kommt kein Glykol in Betracht. Das zweite Sauerstoffatom muss ätherartig gebunden sein, etwa entsprechend einem tert. Butyläther des Isobutylen-glykols VIII:



Nun sind in der Tat eine Reihe von Alkyläthern des Isobutylen-glykols bekannt¹⁾; der n-Propyläther C₇H₁₆O₂ mit dem Sdp._{733 mm} 149,2—150,2° zeigt eine Siedepunktsdifferenz von ca. 15° gegenüber unserer Verbindung, wie sie von einem niedrigeren Homologen erwartet werden kann.

¹⁾ *M. H. Palomaa*, Ann. Acad. Scient. Fennicae [A] **10**, N^o 17, 1—8; **C. 1918**, I. 1144/45; *C. E. Sparks*, *R. E. Nelson*, Am. Soc. **58**, 671 (1936).

Fernere Anhaltspunkte für die Brauchbarkeit unserer Auffassung der Fraktion B als tert. Butyläther des Isobutylen-glykols bietet die Stickstoffbestimmung im Nitrat nach *Dumas*, die zuverlässiger ist als die oben angeführte nitrometrische Analyse:

3,150; 3,510 mg Subst. gaben 0,2279; 0,2490 cm³ N₂ (27°, 722 mm; 26°, 722 mm)

C₈H₁₇O₄N Ber. N 7,33 Gef. N 7,89; 7,74%

sowie die Darstellung und Analyse eines Carbanilats vom Smp. 105° (aus Methylalkohol + Wasser):

4,510; 4,525 mg Subst. gaben 0,2401; 0,2332 cm³ N₂ (25°, 711 mm; 23°, 711 mm)

C₁₅H₂₃O₃N Ber. N 5,28 Gef. N 5,70; 5,56%

Es war uns leider nicht vergönnt, die Natur der Fraktion B schlagender zu beweisen, da das einzige nachweisbare alkoholische Hydroxyl wenig reaktionsfähig war (offenbar weil tertiär gebunden), und weil unsere Präparate wegen Beimengung von Isobutylen-glykol-dinitrat (aus Fraktion C) nie genau stimmende Analysenzahlen gaben. Was wir aber als sicheres Ergebnis aus der Untersuchung der Fraktion B ableiten können ist die Überzeugung, dass in ihr trotz der reichlichen Bildung von Isobutylen nicht das erwartete tert. Butyl-nitrat vorliegt.

5. Untersuchung der Fraktion D.

Die Fraktion C besteht, wie schon bemerkt, aus einem Gemisch der Fraktionen B und D und wurde nach der reduzierenden Verseifung in entsprechender Weise verteilt.

Die Fraktion D gab nach der reduzierenden Verseifung mit Ammoniumsulfid bei der Extraktion mit Äther ein Öl, das einen niedriger und einen höher siedenden Bestandteil aufwies.

Aus der Mischung konnten wir unter 14 mm Druck bei etwa 90° eine viskose Flüssigkeit abdestillieren, die mit Phenylisocyanat ein in Chloroform sehr leicht, dagegen in Petroläther sehr schwer lösliches Dicarbanilat gab, das, aus einer Mischung von Chloroform und Petroläther oder aus Methylalkohol umkrystallisiert, feine Nadeln vom Smp. 138° bildete; die Schmelze bleibt nach dem Erstarren glasartig klar.

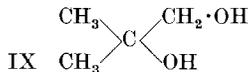
3,800; 4,940 mg Subst. gaben 9,195; 11,940 mg CO₂ und 2,035; 2,675 mg H₂O

4,000; 5,355 mg Subst. gaben 0,3234; 0,4361 cm³ N₂ (26°, 711 mm; 26°, 711 mm)

C₁₈H₂₀O₄N₂ Ber. C 65,82 H 6,14 N 8,54%

Gef. „ 65,99; 65,92 „ 5,99; 6,06 „ 8,69; 8,75%

Den Siedepunkt des Butan-diols, dessen Dicarbanilat hier vorliegt, fanden wir unter 0,2 mm Druck bei 61°. Aus diesen Beobachtungen ziehen wir den Schluss, dass es sich um Isobutylen-glykol = 2-Methyl-propandiol-(1,2) IX handelt; für dieses fanden



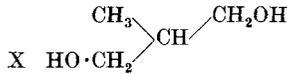
H. Meerwein und *W. Burneleit*¹⁾ den Sdp._{15 mm} 85—89°, *Nevole*²⁾ den Sdp. 176—178° und *G. Wagner*³⁾ den Sdp. 177°. *K. A. Kras-*

¹⁾ B. **61**, 1845 (1928).

²⁾ Bl. [2] **27**, 63 (1877).

³⁾ B. **21**, 1232 (1888).

susski und *M. Mowssum-Sade*¹⁾ geben für den Schmelzpunkt des Dicarbanilats 140,5° an. Die Schmelzpunkte der Dicarbanilate der übrigen isomeren Butan-diole liegen entweder wesentlich höher oder wesentlich niedriger (Butan-diol-(1,2), Dicarbanilat Smp. 121—123°, 125—127°; Butan-diol-(2,3), Dicarbanilat Smp. 201—202°, 175°; Butan-diol-(1,3), Dicarbanilat, Smp. 122—123°; Butan-diol-(1,4), Dicarbanilat Smp. 180—181°). Vom sechsten Isomeren, dem 2-Methyl-propan-diol-(1,3), X, scheint das Dicarbanilat noch nicht beschrieben zu sein, doch liegt der Siedepunkt des Glykols (Sdp. 771 mm 214—214,5; Sdp. 14,5 mm 110—111°²⁾) viel höher als der unseres Präparates, ganz abgesehen davon, dass die Entstehung eines Glykols

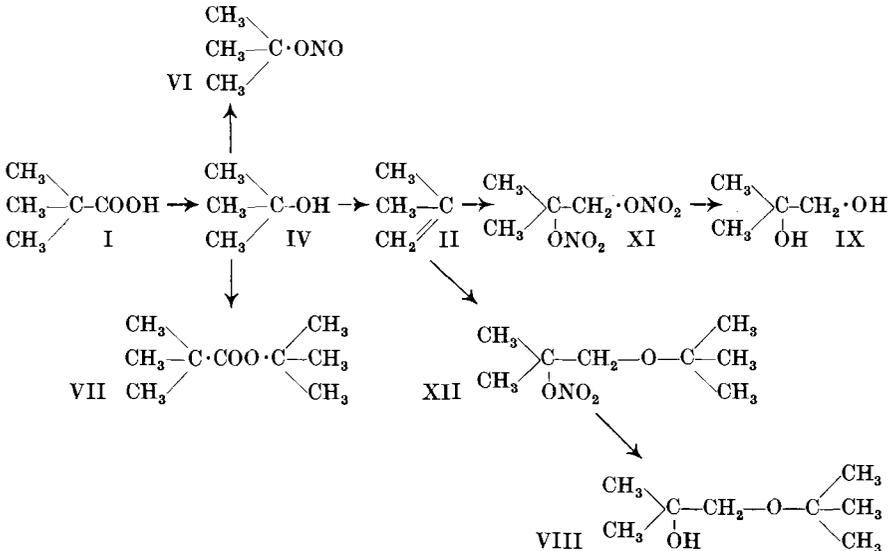


der Formel X aus Pivalinsäure bzw. aus Isobutylen II schwer verständlich wäre.

Oberhalb des Siedepunktes des Isobutylen-glykols folgte noch eine nicht unbeträchtliche Fraktion vom Sdp. 0,2 mm 78—82° unter beginnender Zersetzung, und im Kolben blieb ein brauner harziger Rückstand. Die Elementaranalyse des Destillats führte zur Formel C₄H₈O₂ (oder zu Polymeren davon); da der Stoff aber nach *Zerewitinoff* keine aktiven Wasserstoffatome enthält und sich weder durch Säuren noch durch Alkalien angreifen liess, so konnten wir angesichts der geringen verfügbaren Menge (1,9 g) seine Natur nicht aufklären.

6. Zusammenfassung und theoretische Schlussfolgerung.

Die sicher nachgewiesenen Produkte der Elektrolyse einer Pivalinat-Nitrat-Mischung sind demnach:



¹⁾ C. 1937, I. 3946.

²⁾ *Al. Faworski*, A. 354, 366 (1907).

Zum Unterschied von den bisher untersuchten Mischelektrolysen fanden wir kein Alkyl-nitrat, weder eines mit dem einfachen noch eines mit einem vielfachen Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffrestes der Säure.

Wir haben bisher angenommen¹⁾, dass Alkyl-nitrate und Glykol-dinitrate bei den Mischelektrolysen aus demselben Zwischenprodukt, nämlich aus dem Alken entstehen. Die Beobachtungen an der Pivalinsäure veranlassen uns dazu, diese Anschauung zu modifizieren.

Die einfachen Alkyl-nitrate (z. B. Äthyl-nitrat aus Propionat-Nitrat²⁾) entstehen durch Reaktion zwischen dem nach *Hofer* und *Moest* sich bildenden Alkohol und der Salpetersäure; die homologen Alkyl-nitrate (z. B. Butyl-nitrat aus Propionat-Nitrat) entstehen aus den einfachen Alkyl-nitrat durch Addition von Alken. Die Glykol-dinitrate mit einfachem und mehrfachem Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffrestes (z. B. Äthylen-glykol-dinitrat und Tetramethylen-glykol-dinitrat aus Propionat-Nitrat) entstehen aus dem Alken und elektrolysiertes Salpetersäure.

Mit dieser Anschauung wird es ohne weiteres verständlich, warum die Mischelektrolyse von Acetat und Nitrat³⁾ nur Methyl-nitrat (neben Nitromethan), aber kein Alkyl-nitrat mit grösserem Alkylrest und kein Glykol-dinitrat gibt, denn die Vorbedingung dafür, das Auftreten eines Alkens, fehlt.

Eine Schwierigkeit tritt auf bei der Elektrolyse der n-Butyrate: sie liefert bekanntlich neben Propylalkohol und Propionaldehyd Isopropylalkohol⁴⁾, und dessen Bildung verlangt die vorherige Entstehung von Propylen aus n-Propylalkohol, Addition des Propylens an Buttersäure und darauffolgende Verseifung des Esters. Das Isobutylnitrat der Butyrat-Nitrat-Mischelektrolyse könnte also erst auf Grund dieser verwickelten Reaktion aus Isopropylalkohol zustande kommen. Die andern bei jener Mischelektrolyse erhaltenen Produkte lassen übrigens darauf schliessen⁵⁾, dass auch n-Propyl-nitrat (aus dem primär entstandenen n-Propylalkohol und Salpetersäure) auftritt, das aber selbst aus dem Elektrolysenöl nicht isoliert werden konnte.

Betrachten wir die Ergebnisse der Pivalinat-Nitrat-Mischelektrolyse unter dem neuen Gesichtspunkt, so können wir erklären, warum wir trotz reichlicher Bildung von Isobutylen kein Trimethyl-carbinol-nitrat (tert. Butyl-nitrat) erhielten; denn jenes würde ja nicht aus Isobutylen durch Addition von Salpetersäure entstehen. Es müsste sich vielmehr aus Trimethyl-carbinol durch Veresterung mit Salpeter-

¹⁾ Atti del X. Congresso internazionale di Chimica, Vol. 3, 140 (1939); Tr. Electrochem. Soc. 75, 86 (1939).

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

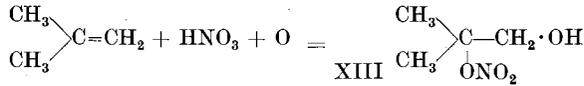
³⁾ Fr. Fichter und Fritz Metz, Helv. 18, 1005 (1935).

⁴⁾ Fr. Fichter und Adolf Bürgin, Helv. 14, 90 (1930).

⁵⁾ Fr. Fichter und P. Sutter, Helv. 21, 899 (1938); Tr. Electrochem. Soc. 75, 91 ff. (1939).

säure bilden; das Trimethyl-carbinol gibt aber mit Salpetersäure kein Nitrat, sondern α -Nitro-isobutylen (siehe oben).

Das Nitrat des tert. Butyläthers des Isobutylenglykols XII kommt möglicherweise so zustande, dass Isobutylen mit Salpetersäure und Sauerstoff reagiert



und dass das so entstandene Isobutylen-glykol-mononitrat XIII Isobutylen addiert



Das Isobutylen-glykol-dinitrat XI entsteht aus dem Isobutylen und elektrolysierter Salpetersäure analog wie die Glykol-dinitrate aus anderen Mischelektrolysen; über den Mechanismus der Reaktion lassen die Versuche mit Pivalinat keine neuen Schlüsse zu.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, August 1939.