

## 71. Nitrat-Mischelektrolysen mit n-Valerianaten und mit Isobutyl-acetaten

von Margrit Rudin<sup>1)</sup>.

(3. II. 42.)

### I. Versuche mit n-Valeriansäure.

1. In Fortsetzung und Vervollständigung der früheren Untersuchungen über die Nitrat-Mischelektrolyse von Salzen der isomeren Valeriansäuren, von denen bisher drei geprüft wurden, nämlich die Isovalerianate<sup>2)</sup>, die Methyläthyl-acetate<sup>3)</sup> und die Pivalinate<sup>4)</sup>, unterwarf ich nun auch noch die n-Valerianate dieser Art von Elektrolyse. Als Säure mit gerader Kohlenstoffkette neigt die n-Valeriansäure freilich am meisten von allen Isomeren zur Kolbe'schen Kohlenwasserstoffsynthese als Hauptreaktion, doch hatte *J. Petersen*<sup>5)</sup> unter den Produkten der Elektrolyse neben Octan und Valeriansäure-butylester auch n-Butylalkohol und 1-Buten aufgefunden, so dass die Bildung von Butyl-nitrat und von Butandiol-dinitrat vorausgesehen werden durfte.

Diese Vermutung hat sich bestätigt, doch entstanden ausser den stickstofffreien Produkten Octan und Valeriansäure-butylester und den genannten Nitraten auch noch Butyl-nitrit und das Dinitrat eines Octandiols, so dass bei der Vielheit der Produkte und bei der gegenwärtigen Schwierigkeit in der Beschaffung von Ausgangsmaterial und der dadurch bedingten Kleinheit der Ansätze eine saubere Trennung der neuen stickstoffhaltigen Verbindungen von den übrigen Stoffen nicht gelang.

### 2. Die Versuchsanordnung war die bewährte:

Der Anolyt enthielt in 100 cm<sup>3</sup> 37,2 g Natrium-n-valerianat und 17 g Natriumnitrat, er war also 3-n. an Valerianat und 2-n. an Nitrat. Die Platinblechanode besass eine Gesamtoberfläche von 4 cm<sup>2</sup>; sie war stabil, und ein rasch laufender Glasrührer besorgte die Durchmischung. Die anodische Stromdichte betrug 0,75 Amp./cm<sup>2</sup>, die Strommenge wurde auf 2 Faraday für 1 Val n-Valeriansäure bemessen. Die Temperatur des Anolyten blieb immer unter 20°; in der Lösung wurde durch regelmässigen Zusatz von kleinen Mengen Sodalösung eine schwach alkalische Reaktion aufrecht erhalten. Der durch eine Tonzelle abgetrennte Katholyt bestand aus 2-n. Natriumcarbonatlösung.

Im Verlauf der Elektrolyse sammelten sich Öltropfen auf der Oberfläche des Anolyten, die aber in reinem Wasser untersanken. Das Öl wurde mit Sodalösung entsäuert und über Calciumchlorid getrocknet; aus 214,2 g n-Valeriansäure erhielt ich 113 g neu-

<sup>1)</sup> Auszug aus dem II. Teil der Diss. *Margrit Rudin*, Basel 1941, vgl. Helv. **24**, 398 E (1941).

<sup>2)</sup> *F. Fichter* und *F. Metz*, Helv. **19**, 880 (1936).

<sup>3)</sup> *F. Fichter* und *Paul Sutter*, Helv. **21**, 1401 (1938).

<sup>4)</sup> *F. Fichter* und *R. Gunst*, Helv. **22**, 1300 (1939).

<sup>5)</sup> *Z. physikal. Ch.* **33**, 306 (1900).

trales Rohöl, also eine Bruttoausbeute von 52,8%. Die angewandte Valeriansäure wurde fast vollständig verbraucht, es fanden sich im Anolyten nur noch 2 g davon.

3. Zur Aufarbeitung wurde das Rohöl einer wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen, die folgendes Bild ergab:

I. In der Kältefalle 8,0 g; II. Sdp.<sub>64 mm</sub> bis 50°, 2,6 g, gelblich; III. Sdp.<sub>64 mm</sub> 50 bis 55°, 27,5 g, fast farblos, 1,61% N; IV. Sdp.<sub>13 mm</sub> 40—45°, 7,9 g, gelb, 0,13% N; V. Sdp.<sub>13 mm</sub> 61,5—65°, 7,1 g, gelb, 0% N; VI. Sdp.<sub>13 mm</sub> 75—81°, 11 g, hellgelb, 0,46% N; VII. Sdp.<sub>13 mm</sub> 81—85°, 11,7 g, hellgelb, 2,46% N; VIII. Nicht ohne Zersetzung destillierbar, 30 g, 6,04% N; zusammen 105,8 g.

Der Verlust von 7,2 g erklärt sich durch Verflüchtigung von Buten, das im Rohöl gelöst gewesen war, das sich aber auch in der Kältefalle nicht vollständig kondensieren liess.

Die niedrig siedenden Fraktionen enthielten n-Butyl-nitrit, was ihnen einen erstickenden, Kopfschmerzen verursachenden Geruch und die Fähigkeit der Bläuung von Kaliumjodidstärkeleister verlieh. Doch gelang es mir nicht, ein reines Präparat von n-Butyl-nitrit daraus zu isolieren.

Die grosse Fraktion III siedete unter Atmosphärendruck bei 116—118°; sie war ein Gemisch von viel n-Octan mit wenig eines Nitrats, vermutlich n-Butylnitrat. Das Octan liess sich rein darstellen nach Zerstörung des Nitrats durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure; es siedete dann bei 123—124° (740 mm), und besass das spez. Gewicht 0,6959 (25°), während *Sabatier* und *Senderens*<sup>1)</sup> als Sdp. 124°, *Eijkman*<sup>2)</sup> als spez. Gewicht 0,7046 (20°), und *Chavanne* und *Simon*<sup>3)</sup> 0,7063 (15°) angeben.

Die Natur des Nitrats andererseits konnte ich dadurch feststellen, dass ich einen Teil des Gemisches durch Erwärmen mit Zinkstaub und 60-proz. Schwefelsäure reduzierte. Durch Veresterung mit 3,5-Dinitro-benzoylchlorid in Pyridin liess sich dann aus dem Gemisch von Kohlenwasserstoff und Alkohol etwas n-Butyl-3,5-dinitro-benzoat isolieren. Der Gehalt der Fraktion III an Butyl-nitrat ist, wie die Stickstoffbestimmung beweist, nur gering; er beträgt 13,7%.

Die Fraktionen IV, V und VI enthielten n-Butyl-n-valerianat, vermischt mit Octan, Butyl-nitrat und Butandiol-dinitrat. Es gelang einmal, nach offenbar ungenügender Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge, eine Fraktion Sdp.<sub>14 mm</sub> 77—80° zu isolieren, deren Elementaranalyse Werte ergab, die nicht weit von den für den genannten Valeriansäure-ester berechneten abliegen.

4,490; 5,090 mg Subst. gaben 11,155; 12,675 mg CO<sub>2</sub> und 4,900; 5,665 mg H<sub>2</sub>O

$C_9H_{18}O_2$	Ber. C 68,29	H 11,47%
	Gef. „ 67,75; 67,91	„ 12,41; 12,45%

Die Fraktionen VII und VIII, die stickstoffreichsten der erhaltenen Produkte, wurden zusammen genommen und mit Bariumhydrogensulfid reduzierend verseift. Die Verseifungsflüssigkeit wurde im Extraktionsapparat einen Tag lang mit Äther ausgezogen und lieferte dabei ein zähflüssiges dunkles Produkt, das unter 25—27 mm zwischen

<sup>1)</sup> C. r. 134, 1129 (1902).

<sup>2)</sup> C. 1907, II, 1209.

<sup>3)</sup> C. r. 168, 1325 (1919).

107 und 150° übergang, und nach nochmaliger Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge eine Fraktion vom Sdp.  $_{14\text{mm}}$  139° ergab, der Elementaranalyse nach ein Octandiol:

4,970; 3,765 mg Subst. gaben 11,980; 9,060 mg CO<sub>2</sub> und 5,600; 4,250 mg H<sub>2</sub>O  
 $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$  Ber. C 65,69 H 12,41%  
 Gef. „ 65,74; 65,63 „ 12,61; 12,63%

Damit ist die Entstehung eines Glykols vom Doppelten des Molekulargewichts des Radikals der Säure nachgewiesen, wie bei der Nitrat-Mischelektrolyse der Propionsäure<sup>1)</sup>, der Buttersäure<sup>2)</sup> und der Isobuttersäure<sup>3)</sup>, während die Nitrat-Mischelektrolyse der Isovaleriansäure<sup>4)</sup> einen einwertigen Alkohol mit 8 Kohlenstoffatomen in Form eines Octanol-nitrats<sup>5)</sup> ergeben hatte, und bei den entsprechenden Versuchen mit Methyl-äthyl-essigsäure wohl ein höherer Alkohol und vielleicht ein höheres Glykol entstanden, die aber nicht sicher als Octanol und Octandiol zu charakterisieren waren<sup>6)</sup>. Die Pivalinat-Nitrat-Mischelektrolyse hat weder ein Octanol noch ein Octandiol erzeugt.

Aus dem mit Äther erschöpften wässrigen Teil der Verseifungslösung konnte ich ein Glykol vom Sdp.  $_{20\text{mm}}$  98—99° herausholen, das sich als Butandiol erwies:

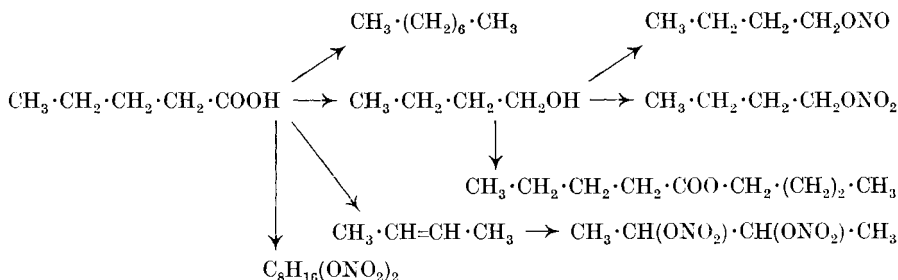
4,200; 5,475 mg Subst. gaben 8,205; 10,730 mg CO<sub>2</sub> und 4,305; 5,495 mg H<sub>2</sub>O  
 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$  Ber. C 53,29 H 11,19%  
 Gef. „ 53,28; 53,45 „ 11,47; 11,23%

Aus dem Butandiol entstand ein Di-carbanilat vom Smp. 194°.

2,995 mg Subst. gaben 7,230 mg CO<sub>2</sub> und 1,750 mg H<sub>2</sub>O  
 5,824 mg Subst. gaben 0,464 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (28,5°. 738 mm)  
 $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$  Ber. C 65,82 H 6,14 N 8,54%  
 Gef. „ 65,84 „ 6,54 „ 8,77%

Dem Schmelzpunkt des Di-carbanilats nach liegt Butandiol-(2,3) vor<sup>7)</sup>; für das Di-carbanilat des racem. Butandiols-(2,3) geben *G. Ciamician* und *P. Silber*<sup>8)</sup> den Smp. 201—202° an.

4. Ich fasse die Produkte der Nitrat-Mischelektrolyse der n-Valeriansäure in einem Formelschema zusammen:



<sup>1)</sup> Helv. **18**, 23 (1935).

<sup>2)</sup> Helv. **19**, 603 (1936).

<sup>3)</sup> Helv. **21**, 897 (1938).

<sup>4)</sup> Helv. **19**, 880 (1936).

<sup>5)</sup> Helv. **19**, 883 (1936).

<sup>6)</sup> Helv. **21**, 1405 (1938).

<sup>7)</sup> Vgl. auch *F. Fichter* und *P. Sutter*, Helv. **21**, 1406 (1938).

<sup>8)</sup> B. **44**, 1284 (1911).

Dazu sei bemerkt, dass die Ausbeuten an den interessanten Nitraten und Dinitraten nur niedrig waren, was die Identifizierung der Produkte sehr erschwert hat.

## II. Versuche mit Isobutyl-essigsäure.

1. Auch hier handelt es sich, wie bei der *n*-Valeriansäure, um eine Vervollständigung unserer Kenntnisse der Nitrat-Mischelektrolysen, diesmal in der Gruppe der isomeren Capronsäuren. Von diesen war bereits untersucht die *n*-Capronsäure<sup>1)</sup> und die Diäthyl-essigsäure<sup>2)</sup>; ich füge nun an die Nitrat-Mischelektrolyse der Isobutyl-essigsäure oder Isocapronsäure.

Wie bei der Diäthyl-essigsäure lagen Vorarbeiten vor über die Elektrolyse der Salze der Isobutyl-essigsäure ohne Nitratzusatz, von *Brazier* und *Gossleth*<sup>3)</sup> und von *Sherlok Swann jr.*<sup>4)</sup>, denen zufolge der synthetische Kohlenwasserstoff Di-isoamyl als Hauptprodukt auftritt, begleitet von kleinen Mengen Isoamylalkohol und Isoamylisocapronat. Bei den bisherigen Untersuchungen über Nitrat-Mischelektrolysen hat es sich nun stets gezeigt, dass die Ausbeute an organischen Nitraten bei den Säuren niedrig bleibt, wo die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese reichlich eintritt. Diese Erfahrung hat sich auch hier bestätigt.

2. Die Versuchsanordnung entsprach der im Abschnitt I beschriebenen.

Der Anolyt enthielt in 500 cm<sup>3</sup> 174 g Isobutyl-essigsäure, neutralisiert mit 60 g Natriumhydroxyd, und 85 g Natriumnitrat, er war also 3-n. an Natriumisobutyl-acetat und 2-n. an Natriumnitrat. Die anodische Stromdichte betrug 0,75 Amp./cm<sup>2</sup>, die Temperatur maximal 20°, die Strommenge 2 Faraday auf 1 Val.; der durch eine Tonzelle abgetrennte Katholyt war 2-n. Natriumcarbonatlösung. Das Produkt der Elektrolyse sammelte sich als gelbliches Öl an der Oberfläche des Anolyten. Nach der Verarbeitung von 278,4 g Isobutyl-essigsäure erhielt ich 151 g neutrales Öl, während nur noch 10 g von der Säure zurückgewonnen wurden.

Bei der Verarbeitung des Elektrolysenöls zeigte sich aber, dass neben einem Amyl-nitrit (vielleicht des sek. Isoamylalkohols, soweit meine Beobachtungen reichen) als Hauptprodukt (über 50 g) Di-isoamyl entstanden war; es besass nach der Destillation über Natrium den Sdp. 151° und das spez. Gewicht (17°) 0,7248<sup>5)</sup>.

5,400; 4,190 mg Subst. gaben 16,615; 12,920 mg CO<sub>2</sub> und 7,445; 5,760 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Ber. C 84,41	H 15,59%
	Gef. „ 83,92; 84,10	„ 15,43; 15,38%

<sup>1)</sup> Helv. **20**, 1587 (1937).

<sup>2)</sup> Helv. **24**, 398 E (1941).

<sup>3)</sup> A. **75**, 265 (1850).

<sup>4)</sup> Tr. Am. El. Ch. Soc. **56**, 461 (1929).

<sup>5)</sup> *K. Auwers, F. Eisenlohr, Z. physikal. Ch.* **83**, 430 (1913), Sdp.<sub>756 mm</sub> 158—159,5°,  $d_4^{18,1}$  0,7278.

Ausser dem Kohlenwasserstoff liess sich in der ursprünglichen Fraktion noch qualitativ ein Alkyl-nitrat nachweisen (positive Reaktion mit Diphenylamin-Schwefelsäure, negative Reaktion mit Kaliumjodid-Stärkelösung), doch war so wenig davon vorhanden, dass eine nitrometrische Bestimmung kaum messbare Mengen von Stickoxyd ergab.

Aus den höher siedenden Anteilen des Rohöls, Sdp.<sub>12 mm</sub> 78—92°, gewann ich nach der Verseifung ein Decanol, Sdp.<sub>22 mm</sub> 106—108°.

5,550; 4,905 mg Subst. gaben 15,265; 13,470 mg CO<sub>2</sub> und 7,000; 6,150 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	Ber. C 75,87	H 14,02%
	Gef. „ 75,01; 74,90	„ 14,11; 14,03%

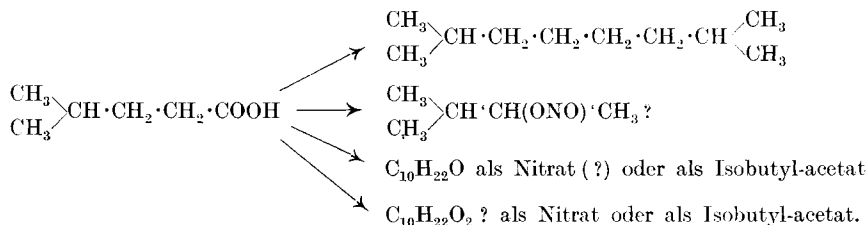
Die Bildung eines Decanols bei der Nitrat-Mischelektrolyse von Isobutyl-acetaten bildet eine volle Parallele zur Bildung eines Decanols bei der Mischelektrolyse von Capronaten und Nitraten<sup>1)</sup>. Das Decanol steckt im Elektrolysenöl als Ester der Isobutyl-essigsäure.

Der nicht destillierbare Rückstand, 30 g, gab bei der reduzierenden Verseifung ein Diol vom Sdp.<sub>14 mm</sub> 133—140°, von der ungefähren Zusammensetzung C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (statt der erwarteten Formel C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>).

6,005; 3,920 mg Subst. gaben 15,560; 10,140 mg CO<sub>2</sub> und 6,690; 4,340 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 68,90	H 12,73%
	Gef. „ 70,67; 70,55	„ 12,47; 12,39%
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	Ber. „ 70,14	„ 12,85%

3. Ich fasse die Produkte der Nitrat-Mischelektrolyse der Isobutyl-acetate in einem Formelschema zusammen:



Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Januar 1942.

<sup>1)</sup> Helv. **20**, 1588 (1937).