

**166. Giovanni Semerano, Luigi Riccoboni
und Francesco Callegari: Das chemische Verhalten des freien
Äthyl-Radikals bei tiefen Temperaturen.**

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Kgl. Universität, Padova.]

(Eingegangen am 12. Mai 1941.)

Beinahe 100 Jahre nach dem Versuche R. Bunsens¹⁾ und E. Franklands²⁾, das freie Äthyl-Radikal durch Einwirkung von Metallen, z. B. Zink, auf Alkylhalogenide darzustellen, gelang es F. Paneth und W. Lautsch³⁾ im Jahre 1930, den ersten direkten Beweis für die Existenzfähigkeit des Äthyls im freien Zustande zu liefern und die Halbwertszeit auf 4×10^{-3} Sek. in einer Wasserstoff-Atmosphäre und auf ungefähr 10^{-2} Sek. bei Anwesenheit eines Helium-Neon-Gemisches zu bestimmen⁴⁾.

Der Beweis gründet sich auf die Eigenschaften der thermischen Zersetzungsprodukte des Blei-tetraäthyls, wenn diese, in trägem Gase oder bei tiefem Druck, so rasch als möglich aus der Bildungszone entfernt werden; die Eigenschaften dieser Produkte bestehen im wesentlichen darin, daß sie in einer gewissen Entfernung von dieser Zone die Spiegel von Metallen oder anderen Elementen, wie Zink, Blei, Antimon, Tellur und Jod angreifen unter Bildung von Verbindungen, welche man, wie z. B. Zink-diäthyl, nicht direkt durch Einwirkung des Metalls auf Blei-alkyle erhält.

Die bemerkenswertesten Kennzeichen des freien Äthyls sind seine erhebliche chemische Aktivität, welche die Ursache seiner kurzen Existenzdauer ist, und seine elektrische Neutralität.

Das Studium der thermischen Zersetzung des Blei-tetraäthyls wurde später von R. N. Meinert⁵⁾ aufgenommen, welcher mit der Annahme einer Zwischenbildung freier Äthyl-Radikale einen glaubwürdigen Mechanismus zur Erklärung der gebildeten Produkte (Butan, Äthan, Äthylen, Wasserstoff, Butylen in verschiedenen Mengen je nach den Versuchsbedingungen) liefern konnte.

Um weitere Angaben über die Bildungsweisen des Äthyls und seines chemischen Verhaltens zu erlangen, erforschten W. West u. L. Schlessinger⁶⁾ die Photolyse des Äthyljodids bei Zimmertemperatur und stellten fest, daß in diesem Falle die Reaktionsprodukte beinahe ausschließlich aus Äthan und Äthylen bestehen.

Bei der Photolyse des Diäthyl-ketons⁷⁾ bildet sich außer diesen beiden Kohlenwasserstoffen in gleichen Mengen hauptsächlich Butan; bei der Reaktion zwischen Äthylchlorid oder -bromid und Natriumdampf⁸⁾ bildet sich ausschließlich Butan.

Neuerdings haben W. J. Moore und H. S. Taylor⁹⁾, von der Betrachtung ausgehend, daß die bis zu jenem Zeitpunkt erforschten Zersetzungen von

¹⁾ A. **42**, 14, 45 [1842].

²⁾ A. **71**, 171, 189 [1849]; **74**, 41 [1850]; **77**, 221 [1851]; Experimental Researches, S. 238.

³⁾ Naturwiss. **28**, 307 [1930]; Nature [London] **125**, 564 [1930]; B. **64**, 2702 [1931].

⁴⁾ F. Paneth u. W. Lautsch, B. **64**, 2708 [1931].

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 979 [1933].

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 961 [1938].

⁷⁾ V. R. Ellis u. W. A. Noyes jr., Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 2492 [1939].

⁸⁾ C. E. H. Bawn u. W. J. Dunning, Trans. Faraday Soc. **35**, 185 [1939].

⁹⁾ Journ. chem. Physics **8**, 396 [1940].

Metall-alkylen bei so hohen Temperaturen stattfinden, daß die gebildeten Äthyl-Radikale eine Reihe von Reaktionen erleiden, welche die Grundreaktionen verdecken, die Photolyse des Quecksilber- und Zink-diäthyls bei Zimmertemperatur, das heißt unter Bedingungen, bei welchen nur Reaktionen mit geringer Aktivierungsenergie stattfinden, erforscht.

Entgegen ihren Erwartungen führte die Photolyse außer zu den gewöhnlichen Produkten (Äthan, Äthylen und Butan) auch zur Bildung von Wasserstoff und Butylen, d. h. zu Stoffen, welche Meinert bei seinen bei hohen Temperaturen ausgeführten Versuchen erhielt.

Es sei endlich noch erwähnt, daß bei der durch Quecksilber photosensibilisierten Hydrierung des Äthylens J. C. Jungers und H. S. Taylor¹⁰⁾ bereits die Bildung von Butan, Äthan und Methan festgestellt hatten.

In einer früheren Veröffentlichung¹¹⁾ über die Darstellung und Reaktionen des freien Methyls bei tiefer Temperatur haben wir bereits als sicherstes Verfahren zur Gewinnung nicht angeregter freier Radikale (die daher nur an Reaktionen, welche eine geringe Aktivierungsenergie erfordern, beteiligt sein können) die thermische Zersetzung von nur bei sehr tiefen Temperaturen beständigen Metall-alkylen angegeben.

Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Behauptung wurde erbracht durch die Beobachtung, daß das aus dem freien Methyl (nach unserem Verfahren¹²⁾ durch Zersetzung des Silber-methyls bei -35° erhalten) gebildete Gas ausschließlich aus Äthan besteht und Äthylen, Methan, Wasserstoff, Propan, Butan und andere Stoffe, welche sich aus dem Methyl unter anderen Bedingungen bilden¹³⁾, nicht enthält.

Wir haben deshalb die Versuche auch auf Äthyl-Radikale ausgedehnt, um so mehr als, wie bekannt ist¹⁴⁾, die Vielfältigkeit der Reaktionsprodukte mit der Komplexität des betreffenden freien Radikals, in Anbetracht seiner immer geringeren Beständigkeit, stark zunimmt.

Beschreibung der Versuche.

Betreffs der Beschreibung der Apparatur im einzelnen und der angewendeten Versuchsmethode weisen wir auf die früher gemachten Angaben hin¹¹⁾¹²⁾.

Das für diese Versuche verwendete Blei-tetraäthyl war ein Präparat von Fraenkel und Landau; es wurde durch fraktionierte Destillation im Vak. bei tiefer Temperatur gereinigt. Die als Lösungsmittel für das Silbernitrat und das Blei-tetraäthyl verwendeten Methyl- und Äthylalkohole waren sehr reine Handelsprodukte; sie wurden durch langes Behandeln mit Natrium und Devarda-Legierung und darauffolgendes Destillieren gereinigt.

Die Fraktionierung des durch Zersetzen des Silber-äthyls erhaltenen Gases wurde durch Destillieren im Vak. bei tiefer Temperatur aus dem Gefäß V_2 (Abbild. 1¹¹⁾) und geeignetes Abkühlen des Kühlers D_2 erreicht.

¹⁰⁾ Journ. chem. Physics **6**, 325 [1938].

¹¹⁾ G. Semerano u. L. Riccoboni, Ztschr. physik. Chem., im Druck.

¹²⁾ G. Semerano u. L. Riccoboni, B. **74**, 1089 [1941].

¹³⁾ E. W. R. Steacie u. N. W. F. Phillips, Journ. chem. Physics **6**, 179 [1938].

¹⁴⁾ J. O. Smith u. H. S. Taylor, Journ. chem. Physics **7**, 395 [1939].

Thermische Zersetzung von in Äthylalkohol aufgeschwemmtem Silber-äthyl.

Zu 100 ccm einer ungefähr n_{10} -äthylalkohol., in der bereits früher beschriebenen Weise¹²⁾ entlüftet und auf -80° abgekühlten Silbernitratlösung wurden sehr langsam (innerhalb 1 Stde.) wenige ccm einer äthylalkohol. Lösung (bei Zimmertemperatur und mit Luft gesättigt) von 2.46 g Blei-tetraäthyl hinzugefügt; $[\text{AgNO}_3]/[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4] = 1.6$. Aus der braunen Reaktionsflüssigkeit entwich bereits bei -80° eine erhebliche Menge Gas, nach Überleiten über Phosphorperoxyd 8.5 ccm, von welchen 6.4 ccm mit flüssiger Luft verflüssigbar waren (Gefäß A). Die nicht kondensierbare Fraktion bestand hauptsächlich aus Luft. Nach eintägigem Stehenlassen bei -80° (im Dunkeln) hatte sich der Niederschlag etwas gesetzt, das Manometer M zeigte aber, daß aus der Flüssigkeit weitere ziemliche Mengen Gas (ungefähr 15 ccm) entwichen waren; man muß daher annehmen, daß das Silber-äthyl sich bereits bei jener Temperatur langsam aber empfindlich zersetzt.

Man zersetzte dann das Silber-äthyl vollständig und entfernte das dadurch gebildete Gas. Zu diesem Zwecke ließ man die Temperatur des Gefäßes V_1 langsam steigen; der vom Gase mitgeführte Alkohol wurde im Kühler D_1 kondensiert und schließlich von dem Phosphorperoxyd des Rohres F aufgenommen. Das Gas wurde aus dem Reaktionsgemisch mittels der Büretten P_1 und P_2 (Gefäß A mit flüssiger Luft gekühlt) vollständig entfernt. Bei einer Temperatur von ungefähr -50° wurde die Entwicklung des Gases im Gefäß V_1 ziemlich lebhaft, am Schlusse der Reaktion hatten sich in A ungefähr 1 ccm Flüssigkeit, in P_2 9.4 ccm (17°) eines durch flüssige Luft nicht kondensierbaren Gases angesammelt; dieses Gas enthielt: 2.3% Äthylen (0.22 ccm), 12.0% Sauerstoff, 0.7% Kohlenoxyd (0.06 ccm).

Die kondensierbare Fraktion nahm im Gaszustand bei 19° ein Volumen von 90.2 ccm (die ersten 6.4 ccm inbegriffen) ein; sie wurde in dem Gefäße V_2 wieder verflüssigt und einer fraktionierten Destillation bei den verschiedenen, in der Tafel 1 angeführten Temperaturen unterworfen; diese Temperaturen

Tafel 1.

Fraktion	ccm Gas	Temp.	CO		CO ₂		C ₂ H ₄		C ₂ H ₆		C ₄ H ₁₀		C _x x =
			%	ccm	%	ccm	%	ccm	%	ccm	%	ccm	
I	0.3	-183°	—	0.06	—	—	—	0.22	—	—	—	—	—
II	12.2	-130°	—	—	—	—	31.3	3.8	68.7	8.4	—	—	2.00
III	21.5	-80°	—	—	1.6	0.3	17.2	3.7	81.2	17.5	—	—	2.01
IV	20.0	-36°	—	—	—	—	4.3	0.9	83.8	16.7	11.9	2.4	2.29
V—VI—VII	15.9	-36°	—	—	—	—	1.9	0.3	30.0	4.8	68.1	10.8	3.38
VIII	20.3	0°	—	—	1.5	0.3	—	—	3.0	0.6	95.4	19.4	3.93
	90.2			0.06		0.6		8.9		48.0		32.6	2.81 (Mittelwert)
						0.7		9.9		53.2		36.2	
													(% des gesamten Gasgemisches)

waren in passender Weise gewählt¹⁵⁾ 16), um die bestmögliche Trennung der mutmaßlichen Komponenten (Äthylen, Äthan, Kohlendioxyd, Propan, Butylen, Butan) zu erreichen.

Man saugte das Gas mittels der Bürette P₂ ab, bis bei der gewählten Temperatur der Dampfdruck der Flüssigkeit im Gefäße unterhalb 1 mm lag. Nach Entfernung der noch in Lösung befindlichen Luft sank das Volumen des Gases ein wenig. Die Zusammensetzung zeigt die Tafel 1.

Der Koeffizient x der letzten Reihe, welcher die mittlere Anzahl der Kohlenstoffatome in dem Molekül der analysierten, gesättigten Gasfraktion gibt, geht deutlich von 2 (Wert der ersten Fraktion) in 4 (Wert der letzten Fraktion) über. Die Anwesenheit nennenswerter Mengen Propan ist also ziemlich unwahrscheinlich.

Ein anderer Versuch, der unter fast identischen Bedingungen ausgeführt wurde, bestätigte diese Ergebnisse.

Aus 2.625 g Pb(C₂H₅)₄ und bei einem Verhältnis: [AgNO₃]/[Pb(C₂H₅)₄] = 1.5, erhielt man 100.9 ccm eines mittels flüssiger Luft kondensierbaren Gases, welches durch fraktionierte Verdampfung aus dem Gefäße V₂ abgepumpt wurde. Seine Zusammensetzung geht aus folgender Tafel hervor:

Tafel 2.

Fraktion	Temperatur des Gefäßes V ₂	Temperatur des Kühlers D ₂	ccm Gas	CO ₂		C ₂ H ₄		C ₂ H ₆		C ₄ H ₁₀	
				%	ccm	%	ccm	%	ccm	%	ccm
I	—90°	—120°	43.8	0.8	0.4	17.6	8.3	81.6	35.1	—	—
II	—75°	—120°	7.5	—	—	7.2	0.6	92.5	6.9	—	—
III	—50°	—100°	5.4	—	—	4.2	0.2	68.8	3.7	27.0	1.5
IV	Rückstand		44.2	—	—	1.8	0.8	18.8	8.3	79.4	35.1
			100.9		0.4		9.9		54.0		36.6
(% des gesamten Gasgemisches).											

Die kleinen Anteile von CO und CO₂ entstanden wahrscheinlich durch Verbrennung der aus dem Silber-äthyl gebildeten freien Äthyl-Radikale mit der in geringer Menge in Lösung befindlichen Luft.

Aus den 2 Tafeln geht hervor, daß die Zersetzung des AgC₂H₅ zu einem Gase folgender annähernder Zusammensetzung führt: C₂H₄ 10%, C₂H₆ 53%, C₄H₁₀ 37% (für den idealen Gaszustand korrigiert).

Auf den ersten Blick erscheint der nennenswerte Mangel an Äthylen gegenüber dem Äthan etwas seltsam; diese beiden Gase sollten im gleichen Verhältnis anwesend sein, da die wichtigsten Reaktionen des Äthyls im wesentlichen die folgenden sein können:



Man dachte deshalb, daß das in der zweiten Reaktion gebildete Äthylen in einer besonders aktiven Form entstehen könnte (Äthyliden oder Äthylen mit zwei freien Wertigkeiten in der Sprache des Chemikers, Äthylen mit

¹⁵⁾ A. Farkas u. H. W. Melville, Experimental methods in gas reactions, MacMillan, London 1939, S. 189.

¹⁶⁾ Landolts Tabellen. 5. Aufl., 1923.

nur einer σ -Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen und mit noch nicht festgelegter π -Bindung, Äthylen mit zwei Elektronen mit parallelem Spin in der Sprache des Physikers, usw.); in dieser Form könnte das Äthylen z. B. mit dem Alkohol, in welchem sich das AgC_2H_5 gebildet hat, in Reaktion treten, oder unter dem Einfluß des freien Äthyls polymerisieren. Es ist in der Tat bekannt¹⁷⁾, daß freie Radikale einen starken katalytischen Einfluß auf die Polymerisation von Olefinen ausüben.

Diese zweite Annahme ist wegen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Polymerisationsprodukte des Äthylens und der Natur des zu prüfenden Systems schwerkontrollierbar. Weniger verwickelt erscheint dagegen die Kontrolle der ersten Annahme.

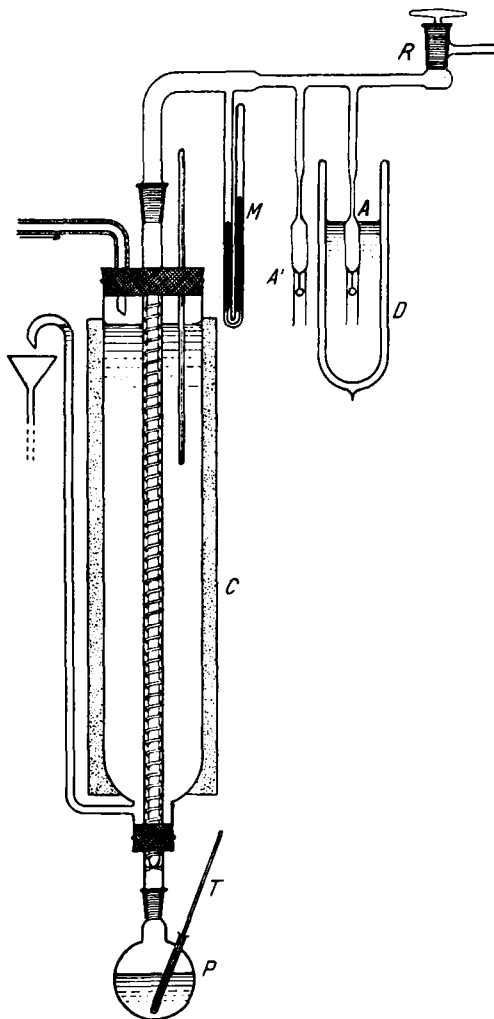
Die Reaktion zwischen dem aktiven Äthylen und dem Alkohol müßte in der Tat zum Äthyläther führen:

$$\text{C}_2\text{H}_5^\cdot + \text{HOC}_2\text{H}_5 \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \quad (3)$$

Die Lösung dieser Frage verlangte deshalb die Suche nach 0.15 g Äthyläther (welche den fehlenden 43 ccm Äthylen entsprechen) in ungefähr 100 ccm Äthylalkohol. Wir versuchten dieses nicht ganz einfache Problem auf Grund des ziemlich verschiedenen Dampfdruckes des Äthers und des Äthylalkohols auf physikalischem Wege zu lösen.

Zu diesem Zwecke wurde der Kolben P¹¹⁾, in welchem die Reaktionsflüssigkeit nach Entfernung des Gases destilliert wurde, mit flüssiger Luft gekühlt und an dem in Abbild. 1 dargestellten Rektifikations-Apparat angeschlossen.

C ist die Rektifikationssäule, die mit einem von Wasser geeigneter Temperatur durchflossenen Mantel versehen ist. A und A' sind zwei mit Zerschlagventilen versehene Röhrchen zur Aufnahme der kleinen Mengen der



Abbild. 1.

Rektifikations-Apparat für die Trennung des Äthers vom Alkohol.

¹⁷⁾ J. C. Jungers u. L. M. Yeddanapalli, Trans. Faraday Soc. **36**, 483 [1940].

aus der Flüssigkeit entfernten flüchtigen Fraktionen. Um die Fraktionierung zu erleichtern, kann man den Apparat mittels des Hahnes R unter Vakuum setzen (Manometer M zeigt den Druck an).

Der Versuch wurde derart ausgeführt, daß man langsam die Temperatur des Kolbens P von -180° auf $+80^{\circ}$ steigen ließ, während die Rektifikations säule bei ungefähr 20° und das Röhrchen A bei -80° gehalten wurden. Nach einigen Stunden konnte man in A einen kleinen Tropfen einer flüchtigen Flüssigkeit ansammeln.

Um die Erkennung des u. U. gebildeten Äthers zu erleichtern, haben wir auch die Zersetzung des Silber-äthyls in Methylalkohol ausgeführt. In diesem Falle mußte sich Methyl-äthyl-äther bilden, welcher flüchtiger (Sdp. 7.9°) und in Wasser löslicher¹⁸⁾ als der Diäthyl-äther ist.

Thermische Zersetzung von in Methylalkohol aufgeschwemmtem Silber-äthyl.

Zu ungefähr 80 ccm einer entlüfteten und auf -75° abgekühlten etwa 0.15-n. methylalkohol. Silbernitratlösung wurden sehr langsam (innerhalb 1 Stde.) einige Kubikzentimeter einer Lösung von 2.36 g $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (bei Zimmertemperatur und mit Luft gesättigt) hinzugefügt. $[\text{AgNO}_3]/[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4] = 1.61$.

Die Flüssigkeit wurde zuerst gelb, dann trübe und braun und schied endlich einen reichlichen dunkelbraunen Niederschlag ab. Die Reaktion verlief in ähnlicher Weise wie bei dem mit Äthylalkohol beschriebenen Versuch.

Aus der Reaktionsflüssigkeit erhielt man 79.3 ccm eines mittels flüssiger Luft kondensierbaren Gases, welches auf die übliche Art fraktioniert wurde.

Erste Fraktion: Fünf Portionen mit V_2 zwischen -100° und -90° und D_2 zwischen -150° und -130° . Zweite Fraktion: Drei Portionen mit V_2 zwischen -90° und -60° und D_2 bei -110° . Der Rückstand besaß genau die Dampfdruckkurve des Butans.

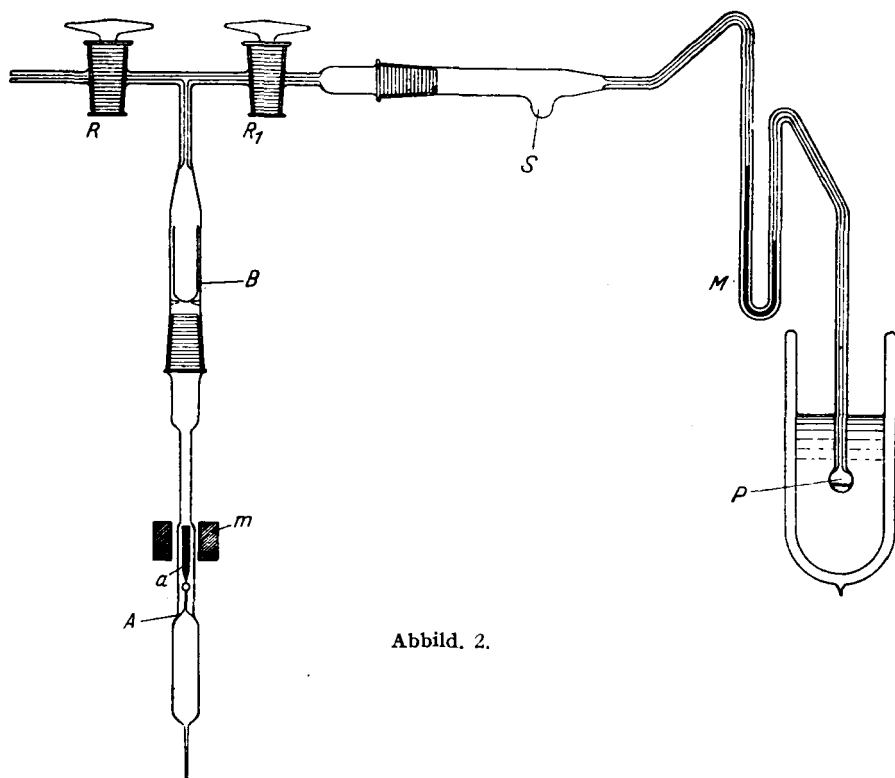
Der Alkohol enthielt nach Entfernung des Gases eine flüchtige Komponente, welche bereits bei -80° entwich. Der Alkohol wurde durch leichtes Erwärmen bei Atmosphärendruck in ein auf -80° abgekühltes Gefäß destilliert.

Das Destillat zeigte eine hohe Jodzahl an; durch Rektifizierung in dem in Abbild. 1 dargestellten Apparat konnte man aus ihm 1 ccm Flüssigkeit erhalten (Kolben P bei Zimmertemperatur, Säule C bei 30° , Röhrchen A bei -75°); sie wurde mit flüssiger Luft abgekühlt und in den in Abbild. 2 dargestellten Apparat gebracht.

A ist das ebenfalls mit A bezeichnete Röhrchen des Apparates der Abbild. 1, a ein zum Zerschlagen des Zerschlagventils bestimmtes Stück Eisen, m der entsprechende Magnet; B ist ein mit P_2O_5 beschickter Zylinder, um den in A eingetragenen Alkohol aufzusaugen; P ein Kölbchen, in welchem sich das rückständige, mittels flüssiger Luft kondensierte Gas ansammelt; M ist ein Manometer, welches den Dampfdruck der in P befindlichen Flüssigkeit mißt und mit Hilfe dessen man den Siedepunkt der obengenannten Flüssigkeit bestimmen kann.

Zu diesem Zweck läßt man durch die Hähne R und R_1 Luft eintreten; der Siedepunkt der Flüssigkeit in P ist die Temperatur, bei welcher im Mano-

¹⁸⁾ Handbook of Chemistry and Physics, 23. Aufl., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland (Ohio) 1939.



Abbild. 2.

Apparat für die Siedepuntsbestimmung kleiner Mengen Äther.

meter M (welches im linken Schenkel dem atmosphärischen Druck ausgesetzt ist) das Quecksilber dieselbe Höhe in beiden Schenkeln erreicht.

Mit diesem Apparat fand man für die Flüssigkeit einen Siedepunkt von ungefähr 0° . In Gasform nahm sie ungefähr 10 ccm ein, wovon 7.5 in 1-proz. Schwefelsäure leicht löslich, die anderen 2.5 ccm dagegen nicht verbrennbar waren. Es handelte sich daher mit großer Wahrscheinlichkeit um den gesuchten, mit Luft und flüchtigeren Komponenten gemischten Äther.

Ein Bestätigungsversuch gab analoge Ergebnisse sowohl bezüglich der entwickelten Gasmengen als auch bezüglich der Eigenschaften der als Äther betrachteten Fraktion.

Besprechung der Ergebnisse.

Wie bereits für das Methyl gefunden wurde, nimmt auch das Äthyl-Radikal bei tiefer Temperatur an einer geringeren Anzahl von Reaktionen teil, als bei bedeutend höheren Temperaturen von anderen Autoren festgestellt wurde.

Dies ergibt sich klar aus der folgenden Tafel 3, in welcher die von den verschiedenen Verfassern über das Verhalten des Äthyls gemachten Beobachtungen zusammengefaßt sind.

Die Zersetzungsergebnisse liegen zwischen 100% Butan für das nach dem Polanyischen Verfahren und bei der Pyrolyse von goldorganischen Verbindungen dargestellte Äthyl, und einem Gemisch von ausschließlich gleichmolekularen Mengen Äthan und Äthylen bei der Photolyse des Äthyljodids und der Pyrolyse des Natrium-äthyls.

Theoretische Betrachtungen¹⁹⁾, welche auf der Untersuchung des Mechanismus der verschiedenen Reaktionen, an welchen die freien Radikale im Grundzustande teilnehmen können, und auf der Kenntnis ihrer Wärmetönungen und Aktivierungsenergien beruhen, führen zu der Annahme, daß bei dem Verschwinden der Äthyl-Radikale sich gleichwertige Mengen Butan, Äthan und Äthylen bilden sollten.

Tafel 3.

Zerfallprodukte der nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Äthyl-Radikale.

Bildungsreaktionen der Äthyl-Radikale	Temperatur °C	Zerfallsprodukte (% in Molen)						Literatur
		C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	
Zn + C ₂ H ₅ J	150	50	26	22	—	—	—	E. Frankland ²⁾
Pyrolyse von C ₂ H ₅ Na	100—170	—	50	50	—	—	—	P. Schorigin ²⁰⁾
Photolyse von C ₂ H ₅ J	—	6	36	53	5	—	—	A. Job u. G. Emschwiller ²¹⁾
Pyrolyse von Pb(C ₂ H ₅) ₄ ...	150	14	46	38	1	—	2	R. N. Meinert ⁵⁾
Pyrolyse von Äthyl-Cyan-Gold-Verbindungen	etwa 100	100	—	—	—	—	—	A. Burawoy, C. S. Gibson u. S. Holt ²²⁾
Photolyse von C ₂ H ₅ J	25	—	50	50	—	—	—	W. West u. L. Schlessinger ⁶⁾
Von Quecksilber sensibilisierte Hydrierung von C ₂ H ₄	25	80	16	—	—	4	—	J. C. Jungers u. H. S. Taylor ¹⁰⁾
C ₂ H ₅ Br (oder C ₂ H ₅ Cl) + Na	350	100	—	—	—	—	—	C. E. H. Bawn u. W. J. Dunning ⁸⁾
Photolyse von CO(C ₂ H ₅) ₂	30	80	10	10	—	—	—	V. R. Ells u. W. A. Noyes ⁷⁾
Photolyse von Hg(C ₂ H ₅) ₂	45	38	29	25	2	—	7	W. J. Moore u. H. S. Taylor ⁹⁾
Photolyse von Zn(C ₂ H ₅) ₂ .	45	34	22	25	10	—	9	W. J. Moore u. H. S. Taylor ⁹⁾
Von Quecksilber sensibilisierte Photolyse von C ₂ H ₅ J	100	15	43	29	1	—	12	W. J. Moore u. H. S. Taylor ⁹⁾
Thermische Zersetzung von AgC ₂ H ₅	—50	37	53	10	—	—	—	Semerano, Riccoboni u. Callegari

¹⁹⁾ M. T. Rossetti, Atti R. Ist. Veneto Science, Lettere, Arti, im Druck.

²⁰⁾ B. 53, 1931 [1910].

²¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 179, 52 [1924].

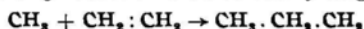
²²⁾ Journ. chem. Soc. London 1935, 1024.

Dieses Verhältnis wird bei dem in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen Darstellungsverfahren von Äthyl-Radikalen durch thermische Zersetzung von Silber-äthyl bei tiefer Temperatur erreicht.

Bei unseren Versuchen ergibt sich jedoch ein Minderbetrag an Äthylen gegenüber dem Äthan; nur Äthan und Butan stehen ungefähr im Verhältnis von 1 : 1. Wir glauben jedoch durch die in Methylalkohol ausgeführten Versuche bewiesen zu haben, daß der Mangel an Äthylen auf das Verschwinden dieses Gases bei seiner Entstehung zurückzuführen ist; dieses Gas reagiert aller Wahrscheinlichkeit nach durch Addition an den Alkohol unter Bildung von Äther.

Der Mangel an Äthylen kann aber auch auf eine Polymerisation unter dem Einfluß der freien Äthyl-Radikale zurückzuführen sein.

Diese von R. N. Meinert²³⁾ bei der Suche nach einer Erklärung für die Bildung von Butylen bei der thermischen Zersetzung von Blei-tetraäthyl ausgeschlossene Möglichkeit wurde dagegen von vielen anderen Autoren vertreten. So hat z. B. H. S. Taylor²⁴⁾ angenommen, daß, wenn CH_3 in Anwesenheit von Äthylen gebildet wird, die Reaktion:



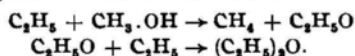
eintritt und daß dieser Aufbauprozeß sich fortpflanzt bis die Radikale sich verbinden oder dismutieren.

Dasselbe haben H. S. Taylor und J. C. Jungers²⁵⁾ für die durch die photolytische Zersetzung von Aceton, Azomethan und Quecksilber-dimethyl oberhalb 140° gebildeten freien Radikale, und G. G. Joris und J. C. Jungers²⁶⁾ für das von $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in Gegenwart von Hg gebildete Äthyl, angenommen.

Neuerdings haben J. C. Jungers und L. M. Yeddanapalli²⁷⁾ die Polymerisation von Äthylen unter dem Einflusse des Methyls, Äthyls, *n*- und *i*-Propyls untersucht und haben die Möglichkeit einer Dissoziation des C_4H_8 in C_2H_4 und H ausgeschlossen, da sie niemals Wasserstoff in den Reaktionsprodukten fanden. Dasselbe kann man in unserem Falle sagen.

Um mit größerer Sicherheit zu entscheiden, ob eine Addition an Alkohol tatsächlich der Grund für das Verschwinden des Äthylens ist, oder ob man dagegen eine Polymerisation unter dem Einfluß der anwesenden freien Äthyl-Radikale annehmen soll, müßte man das Silber-äthyl vom Alkohol trennen und seine Zersetzung in trockenem Zustande, oder in einer inerten Flüssigkeit aufgeschwemmt untersuchen. In diesem Falle müßte man im erhaltenen Gas das ganze durch Zersetzung des Äthyls entwickelte Äthylen finden. Dieser Versuch ist nicht leicht zu verwirklichen, da das Silber-äthyl sehr unbeständig ist; wir hoffen jedoch, ihn ausführen zu können.

Jedenfalls glauben wir nicht, daß die Bildung des Äthers durch folgende, von einigen Autoren aufgestellte Reihe von Reaktionen erklärt werden kann:



Die beiden Reaktionen, durch welche das freie Äthyl bei tiefer Temperatur verschwindet, sind demnach die Dimerisierung zu Butan (1) und die Dismutierung zu Äthan und Äthylen (2).

Die Dimerisierung zu Butan kann in folgender Weise stattfinden: Durch Verbindung zweier Radikale durch eine bimolekulare Reaktion, oder durch einen Dreierstoß in der Gasphase an den Wänden des Gefäßes, oder

²³⁾ Proceed. Amer. philos. Soc. **65**, 90 [1926]; H. S. Taylor u. W. H. Jones, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1111 [1930].

²⁴⁾ Trans. Faraday Soc. **33**, 1353 [1937].

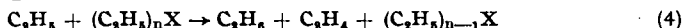
²⁵⁾ Bull. Soc. chim. Belg. **47**, 135 [1938].

an der ursprünglichen, aus Silber oder aus dem noch unzersetzten Silber-äthyl bestehenden festen Phase.

L. S. Kassel²⁰⁾ bewies, daß die bimolekulare Bildung des Äthans aus zwei Methyl-Radikalen sehr selten stattfindet. W. J. Moore und H. S. Taylor⁹⁾ bemerkten aber, daß die größere Komplexität des Äthyls gegenüber jener des Methyls den inneren Stabilisierungsprozeß, welcher einem Zusammenstoß zweier Radikale folgt, erleichtern müßte.

Die Dismutierungsreaktion zu Äthan und Äthylen, welche im Falle der Photolyse des Äthyljodids⁹⁾ allein stattfindet und in der Polanyi'schen Reaktion⁸⁾ vollständig fehlt, herrscht bei unseren Versuchen gegenüber der Dimerisation zu Butan leicht vor.

Wir können daher den Ansichten von W. J. Moore und H. S. Taylor⁹⁾, nach welchen die Dismutierungsreaktion bei tiefer Temperatur kein wichtiger Prozeß sein soll, daß man ihr dagegen bei der thermischen Zersetzung der Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen den Vorzug geben müßte, nicht beistimmen. Nach diesen Autoren soll sich ein Teil des Butans der Bawn- und Dunningschen Reaktion an den Wänden des Gefäßes (unter Zwischenbildung von Natriumäthyl) bilden. Die großen Mengen Äthan und Äthylen bei der Photolyse des Äthyljodids und der Metallalkyle und die kleine Menge, die sich bei der Photolyse des Diäthyl-ketons bildet, sollten auf eine Reaktion des Typus:



zurückzuführen sein, deren Aktivierungsenergie höchstens um 2—3 kcal größer als jene der Wiedervereinigungsreaktion zweier Äthyl-Radikale zu Butan (welche direkt aus zwei Äthyl-Radikalen stattfinden würde) sein dürfte.

Da J. C. Jungers und H. S. Taylor¹⁰⁾ weniger Äthan als Butan bei der photosensibilisierten Hydrierung des C_2H_4 fanden, nahmen sie an, daß die Reaktion (1) einer kleineren Aktivierungsenergie bedürfe als (2). Dies steht im Gegensatz zu den Angaben von A. Job und G. Emschwiller²¹⁾, welche bei der Photolyse des $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ hauptsächlich C_2H_6 und C_2H_4 , aber wenig C_4H_{10} fanden.

Wenn man diese Mechanismen als richtig annimmt, würde die Bildung des Butans von dem Quadrat der Konzentration des Äthyl-Radikals, die des Äthans und Äthylens dagegen von seiner einfachen Konzentration abhängen. Bei tiefen Drucken müßte deshalb die Dismutationsreaktion der Polymerisationsreaktion überlegen sein.

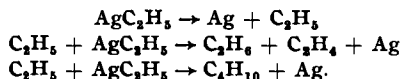
Diese Art, die Dinge zu betrachten, hätte den Vorteil, die Ausbeuten an Butan, Äthan und Äthylen, welche man mit den verschiedenen Darstellungsmethoden des freien Äthyls erhält — und welche in der oben genannten Tafel zusammengefaßt sind —, zu erklären.

Auch die Versuchsbedingungen müßten einen erheblichen Einfluß ausüben. Dies ist tatsächlich der Fall; so z. B. werden durch Steigerung der Konzentration des Quecksilber-diäthyls oder durch Verminderung der Lichtstärke die Mengen an Äthan und Äthylen auf Kosten von Butan erhöht.

Auch in unserem Versuche wurde ein leichter Überschuß an Äthan gegenüber dem theoretisch zu erwartenden Butan beobachtet¹⁰⁾; dies kann derselben Ursache, tiefem Druck und hoher AgC_2H_5 -Konzentration, zugeschrieben werden.

²⁰⁾ Journ. chem. Physics 5, 922 [1937].

Da auch die Dimerisierung des Äthyls nur eine Dreierstoß-Reaktion sein kann, ist es möglich, daß die Reaktionen richtiger in folgender Weise geschrieben werden:



Man kann jedoch nicht ausschließen, daß eine der Reaktionen (Dismutation oder Polymerisation) oder alle beide an den Wänden des Gefäßes stattfinden, was für eine verhältnismäßig lange Lebensdauer des Äthyls bei tiefer Temperatur sprechen würde.

Es sind Versuche im Gange, um diese Frage zu klären. Das Äthyl verbindet sich viel leichter mit einem Atom Jod als mit einem anderen Äthyl oder Propyl wegen der größeren Wahrscheinlichkeit der Bildung eines angeregten Zustandes in einer Reaktion zwischen einem Atom und einem Radikal als zwischen zwei Radikalen.

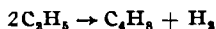
C. E. H. Bawn⁸⁾ bestimmte, daß der sterische Faktor für die Reaktion $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{J} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{J} = 1$ ist, gegenüber ungefähr 10^{-4} der Reaktion (1). Die Menge des Butans bleibt auch klein (20%), wenn man bei der Photolyse des Äthyljodids Quecksilberdämpfe hinzufügt, um die gebildeten Jod-Atome zu entfernen.

Es müssen deshalb auch andere Faktoren als die einfache Konzentration des Radikals eine Rolle spielen, um die Ausbeuten, welche mit verschiedenen Ausgangsprodukten erhalten und in der Tafel 3 angeführt wurden, zu erklären.

Insbesondere kann man kleine Differenzen in der Aktivierungsenergie der Reaktion (4) bezüglich des Einflusses der C—X-Bindung auf die angrenzende C—H-Bindung erwarten; diese kleine Differenz der Aktivierungsenergie könnte die verschiedenen Mengen der erhaltenen Produkte erklären.

Bei der Reaktion von Äthyl bei tiefer Temperatur konnte man keine Bildung von Butylen und Wasserstoff feststellen, welche sich dagegen bei der thermischen Zersetzung des Blei-tetraäthyls, bei der Photolyse des Quecksilber-diäthyls, Zink-diäthyls und bei der vom Quecksilber sensibilisierten Photolyse des Äthyljodids bilden.

Vom Standpunkt W. J. Moores und H. S. Taylors⁹⁾, bezüglich der Photolyse des Zink- und Quecksilber-diäthyls aus, wäre dies auf eine geringe Aktivität des Silbers, im Gegensatz zum Zink, die Wiedervereinigung des atomaren Wasserstoffs zu fördern, zurückzuführen. Die Reaktion:



wäre hiernach keinesfalls von dem durch Zersetzung des Silber-äthyls gebildeten Silber katalysiert.

Die Abwesenheit von Butylen ist außerdem in unserem Fall ein weiterer Beweis, daß der Mangel an Äthylen nicht seiner Polymerisation unter dem Einfluß des Äthyl-Radikals zuzuschreiben ist.

Zuletzt wollen wir noch die Beziehungen zwischen dem Volumen des entwickelten Gases und den Mengen des angewendeten Blei-tetraäthyls betrachten.

In einer vorangehenden Arbeit¹²⁾ haben wir gezeigt, daß für jedes Mol. verwendeten Blei-tetramethyls sich $\frac{1}{2}$ Mol. Äthan, d. h. eine gleichmolekulare Menge von Methyl-Radikalen bildet

Auf Grund der oben angestellten Betrachtungen über die Zerfallsreaktionen des Äthyls können wir behaupten, daß auch im Falle der Äthylverbindung die Reaktion analog verläuft.

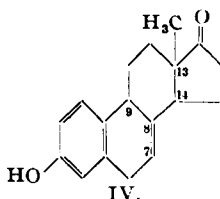
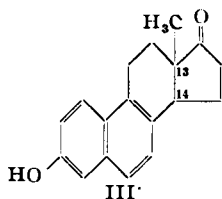
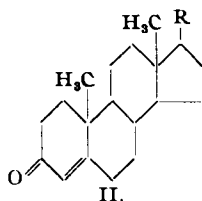
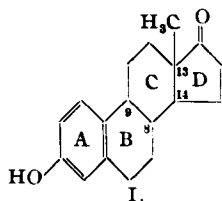
So bildeten sich z. B. im ersten Versuch aus 2.46 g $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 48.0 ccm Äthan und 32.6 ccm Butan. Wenn man die aus diesen Zahlen sich ergebenden Teilreaktionen des Äthyls berücksichtigt, so erhält man statt der erwarteten Summe von Äthan + Butan = 89.3 ccm $48 + 32.6 = 80.6$ ccm. Das Verhältnis zwischen der Mol.-Zahl des angewendeten $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ und des entwickelten Gases ist also $0.5 \times \frac{80.6}{89.3} = 0.45$. Der Bestätigungsversuch führt zu einem Wert von 0.48, d. h. sehr nahe an den theoretischen Wert 0.5.

167. Adolf Butenandt, Alexander Wolff und Peter Karlson: Über Lumi-oestron.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 18. Juni 1941.)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die photochemischen Umwandlungsprodukte der Steroidhormone^{1) 2)} haben wir auch das Follikelhormon Oestron (I) der Einwirkung ultravioletten Lichtes ausgesetzt. Im Gegensatz zu den α,β -ungesättigten Steroidketonen vom Typus II, die bimolekulare Bestrahlungsprodukte liefern^{1) 2)}, geht das Oestron bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in ein monomolekulares Abwandlungsprodukt über, das wir Lumi-oestron nennen wollen. Einige seiner Eigenschaften sind bereits in einem Vortragsreferat³⁾ veröffentlicht worden.



Lumi-oestron ist ein schwer lösliches, im Allen-Doisy-Test mit 100 γ noch völlig unwirksames Isomeres des Oestrone der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$; es schmilzt bei 268—269° (unkorr.) und zeigt (im Gegensatz zum Oestron) eine negative optische Drehung. Wie durch die Darstellung eines Acetats,

¹⁾ A. Butenandt u. A. Wolff, B. **72**, 1121 [1939].

²⁾ A. Butenandt u. L. Poschmann, B. **73**, 893 [1940].

³⁾ A. Wolff, Angew. Chem. **52**, 514 [1939].